

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra materiálového inženýrství

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ

Problémy analýzy velikosti částic submikronového WC prášku pomocí metody laserové  
difrakce mokrou cestou

Problems in particle size analysis of submicron WC powder with laser diffraction method by  
wet way

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Alfréd Barsch**

Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály

Téma: **Problémy analýzy velikosti částic submikronového WC prášku pomocí metody laserové difrakce mokrou cestou**  
**Problems in particle size analysis of submicron WC powder with laser diffraction method by wet way**

Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

1. Rešerše zadané problematiky
2. Základní vlastnosti práškových materiálů a metody stanovení distribuce velikosti částic.
3. Fyzikální podstata metody laserové difrakce, teorie Fraunhofer a Mie.
4. Problémy při stanovení distribuce velikosti částic pomocí metody laserové difrakce.
5. Návrh experimentálního postupu stanovení distribuce velikosti částic práškového WC pomocí laserové difrakce mokrou cestou s cílem dosažení vysoké reprodukovatelnosti měření. Vyhodnocení vlivu podmínek měření – použití externího/interního ultrazvuku, aplikace smáčedel, nastavení parametrů analýzy, aj.

### Seznam doporučené odborné literatury:

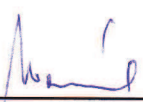
- [1] GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 2nd ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 pp. ISBN 978-1878954428.
- [2] NEIKOV, O. D., NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. V., GOPIENKO. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications, 1st ed., 2009, Philadelphia: Elsevier, 671 p. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [3] STOJANOVIČ, Z. Determination of particle size distributions by laser diffraction. Available from: [http://www.itn.sanu.ac.rs/images/Stojanovic\\_Technics\\_67\\_11-20.pdf](http://www.itn.sanu.ac.rs/images/Stojanovic_Technics_67_11-20.pdf). [cit. 20.11.2015].

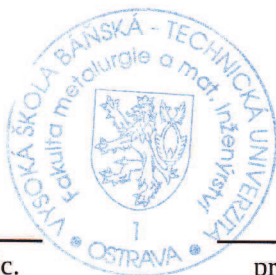
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Kateřina Skotnicová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2015

Datum odevzdání: 12.05.2016

  
prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.  
vedoucí katedry



  
prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty



# **Zásady pro vypracování diplomové práce**

## **I.**

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). V případě, kdy zadání DP vychází ze spolupráce se subjekty mimo VŠB -TU Ostrava a řešení studenta, týkající se citlivých dat spolupracujícího subjektu, je zpracováno v samostatné zprávě, tak zveřejněná část DP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran a celkový rozsah DP bude min. 45 stran.

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno.



Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra .....*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*


dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2015/2016.

Ostrava 2. 11. 2015

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava

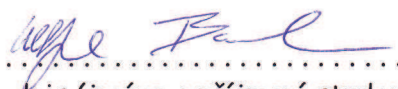
# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě 22.4.2016 .....

  
.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucí práce, doc. Ing. Kateřině Skotnicové, Ph.D. za vstřícnou spolupráci i odbornou pomoc při tvorbě tohoto textu a zainteresovaným osobám z firmy Global Tungsten & Powders spol. s r.o. v Bruntále, kde jsem měl možnost provést praktická měření. Tato diplomová práce vznikla za přispění projektů Studentské grantové soutěže SP 2016/103 "Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství" a SP2016/111 "Studium vztahů mezi strukturními parametry a vlastnostmi pokročilých materiálů" a v rámci řešení projektu LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti“, financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.



**Abstrakt:** Tato práce je zaměřena na problematiku granulové difraktometrie za použití laserového analyzátoru Malvern Mastersizer 2000 a vodního disperzního média při analýze distribuce velikosti částic u submikronového wolframkarbidového prášku. V teoretické části jsou diskutovány všeobecné problémy stanovení distribuce velikosti částic, teorie difrakce světla, funkce a problémy spojené s přístrojem Malvern Mastersizer 2000 a interpretací distribučních křivek. V experimentální části jsou testovány vlivy různých podmínek nastavení (rychlost míchadla, refrakční indexy, absorpce, vliv ultrazvuku, smáčedel/detergentů) na analýzu distribuce velikosti částic. Účelem je nalezení nejúčinnější metody pro deaglomeraci měřeného prášku.

**Klíčová slova:** velikost částic, difrakce světla, distribuční křivka, Malvern Mastersizer 2000, mokrá metoda, teorie Mie, Fraunhoferova teorie.

**Abstract:** This work is focused on the problems of the laser diffraction technique the particle size analyzer Malvern Mastersizer 2000 and the water dispersion medium during the particle size distribution analysis of submicron tungsten carbide powder. In the theoretical part, the general issues with determining the particle size distribution, the theory of light diffraction, functions and problems associated with Malvern Mastersizer 2000 and the interpretation of distribution curves are discussed. In the experimental part, the effect of various conditions setting (stirrer speed, refractive index, absorption, ultrasound intensity, surfactant/detergent) on the analysis of particle size distribution of this powder is tested. The purpose is to find the most effective methods for the deagglomeration of measured powder.

**Keywords:** Particle size, light diffraction, distribution curve, Malvern Mastersizer 2000, wet method, Mie theory of light scattering, Fraunhofer theory.



## Obsah:

1 Úvod .....	4
1.1 Cíle.....	4
2 Stanovení velikosti částic v práškových materiálech .....	5
2.1 Definice velikosti částic.....	5
2.1.1 Ekvivalentní průměr koule.....	9
2.1.2 Aglomeráty .....	9
3 Difrakce světla a její principy.....	12
3.1 Světelná difrakce .....	12
3.1.1 Rayleighův rozptyl.....	13
3.1.2 Mie teorie .....	14
3.1.3 Huygensův, Huygens-Fresnelův princip.....	15
3.1.4 Fresnelova difrakce .....	16
3.1.5 Fraunhoferova difrakce .....	17
4 Laserový granulometr Malvern Mastersizer 2000.....	23
4.1 Podstata funkce přístroje.....	23
4.2 Faktory ovlivňující kvalitu analýzy .....	26
4.2.1 Odběr a příprava vzorku .....	26
4.2.2 Volba disperzního média a problémy s ním spojené .....	27
4.2.3 Smáčedla .....	28
4.2.4 Užití ultrazvuku .....	28
4.2.5 Rychlost míchadla.....	29
4.2.6 Doba měření vzorku.....	30
4.2.7 Zastínění, obskurace .....	30
4.3 Běžné problémy při analýze mokrou cestou.....	31
4.3.1 Bubliny.....	31

4.3.2 Falešné píky způsobené opaleskujícími/odrážejícími částicemi.....	32
4.3.3 Falešné píky vycházející z optického modelu .....	33
4.3.4 Rozbíjení křehkých částic .....	35
4.3.5 Poškození okének měřící cely.....	35
4.4 Výstupy měření.....	36
4.4.1 Histogram.....	36
4.4.2 Kumulativní křivka .....	36
4.4.3 Frekvenční křivka .....	37
4.4.4 Objemová a číselná distribuce velikosti částic .....	39
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	41
5 Stanovení distribuce velikosti částic u submikronového WC prášku mokrou cestou.....	41
5.1 Použité přístrojové vybavení a základní metodika .....	41
5.2 Vliv refrakčního indexu a absorpce .....	41
5.2.1 Variace RI .....	42
5.2.2 Variace absorpce .....	47
5.3 Vliv rychlosti míchadla v disperzní jednotce .....	51
5.4 Vlivy ultrazvuku a smáčedla .....	59
5.4.1 Vliv ultrazvuku v disperzní jednotce .....	59
5.4.2 Vliv kombinace smáčedla HMF a ultrazvuku v disperzní jednotce .....	63
5.4.3 Vliv externí aplikace ultrazvukové lázně a smáčedla HMF .....	72
5.4.4 Srovnání otestovaných metod použití ultrazvuku a smáčedla HMF .....	77
6 Závěr.....	80
7 Použitá literatura.....	82

# 1 Úvod

## 1.1 Cíle

Při hodnocení vlastností práškových materiálů svou nezanedbatelnou roli hraje i možnost co nejprecizněji znát distribuci velikosti částic v materiálu. V dnešní době je používáno několik metod vedoucích k získání relevantních údajů o rozměrech částic ve zkoumaném vzorku.

Tato diplomová práce je úžeji soustředěna na oblast zkoumání distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce. Její experimentální část bude zaměřena na metodiku měření distribuce velikosti částic mokrou cestou na přístroji Malvern Mastersizer 2000. Cílem je zhodnotit řadou praktických experimentů vliv různých činitelů, např. smáčedel, ultrazvuku atd., na reprodukovatelnost a rozdílnost získaných hodnot na identickém materiálu, v tomto případě wolframkarbidovém (WC) prášku submikronové velikosti.

Účelem srovnání bude vypracování ideální metodiky a nastavení přístroje pro stanovení distribuce velikosti submikronových WC částic mokrou cestou pomocí laserového analyzátoru Malvern Mastersizer 2000.



## 2 Stanovení velikosti částic v práškových materiálech

### 2.1 Definice velikosti částic

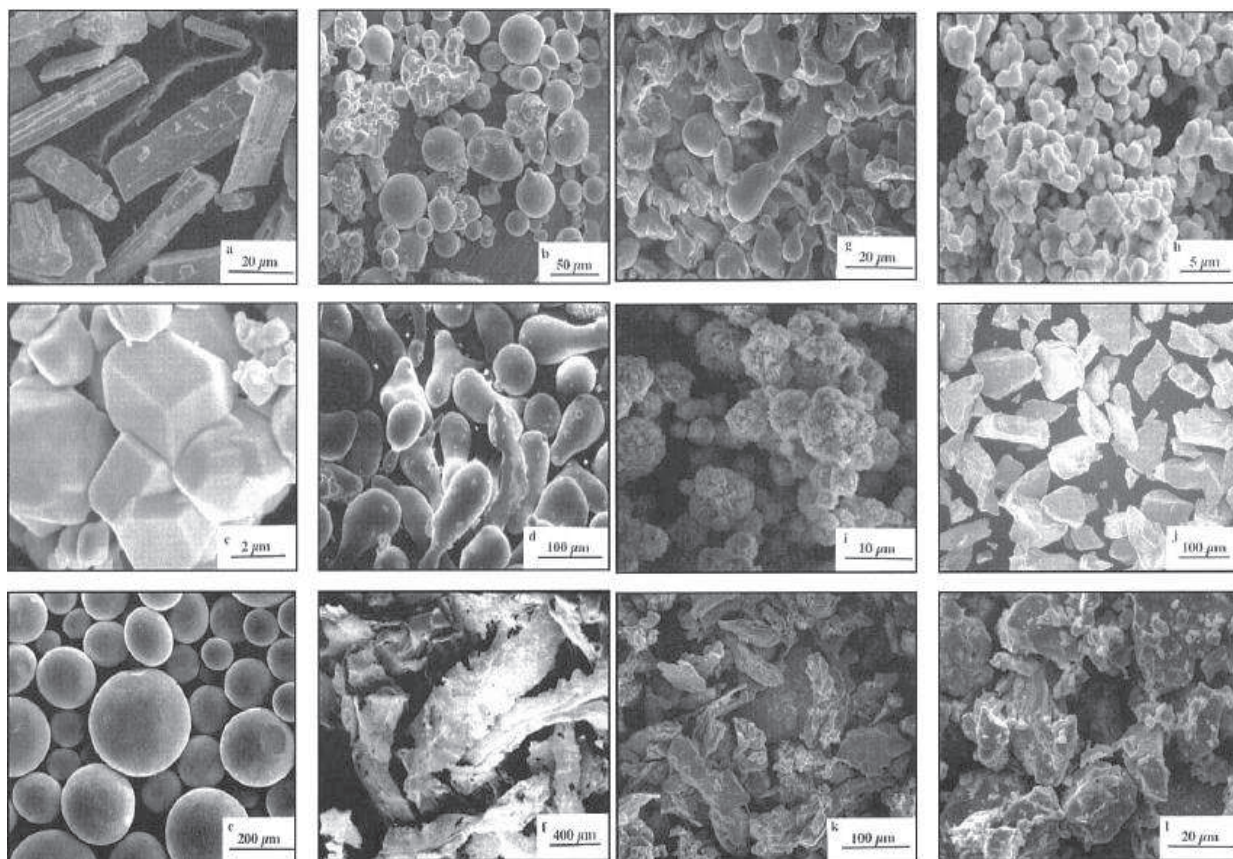
Bez nadsázky lze říci, že velikost částice v práškovém materiálu je pravděpodobně pro metalurga zabývajícího se práškovou metalurgií tou nejdůležitější veličinou. Údaj o velikosti částice je velmi užitečný, je-li posuzován v širším měřítku dalších analýz, například hodnoty měrného povrchu, objemu, a ve světle předpokládaného tvaru částice

Stanovení velikosti částic práškového materiálu je ve zkratce zvolení a preference určitého rozměru částice. Velikost částice závisí na měřicí metodě a použité technice, na specifickém parametru, který je zkoumán, a na tvaru dotyčné částice. V ideálním případě, jmenovitě u částic kulovitého tvaru, je vyhodnocení jejich velikosti vcelku snadné, jedná se jednoduše o jejich průměr.

Ovšem většina práškových materiálů je poněkud vzdálena tvaru ideální koule, jak je patrné z obr. 2.1. Jejich tvary jsou mnohdy velmi nepravidelné a komplikované. Čím složitější je tvar částice, viz obr. 2.2, tím obtížnější je nalézt vhodnou definici velikosti. Například částice tvaru plátu, či vločky vyžaduje pro definování velikosti nejméně dva rozměry, tedy průměr a šířku. Jak se částice stávají více a více nepravidelnými a komplikovanými, počet možných parametrů k určení velikosti narůstá. U naprosto nepravidelných částic, je skutečně velmi obtížné definovat jedinou hodnotou velikost částice. V takovém případě je snadné dojít ke značně rozdílným výsledkům při použití rozdílných metod a přístrojového vybavení.

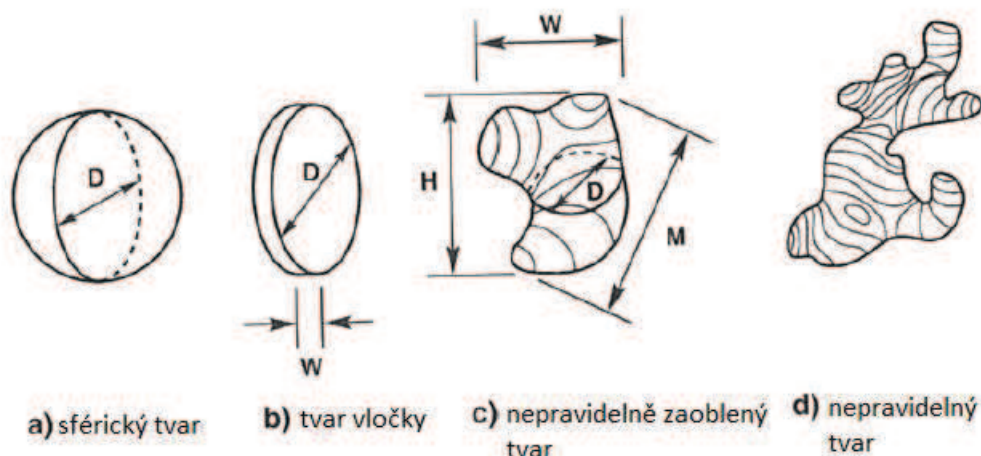
V takovém případě nezbyvá, než sáhnout po nějaké formě zjednodušení a aproximovat tvar s ohledem na metodu měření. Samozřejmě, pokud je dotyčné pracoviště, kde je práškový materiál zkoumán vybaveno například řádkovacím elektronovým mikroskopem (SEM), je možno přímým pozorováním odhalit reálný tvar částice a provést srovnání s teoreticky propočítaným rozměrem, tvarem vycházejícím z nastavené aproximace.

Z hlediska norem je tvar částic řešen normou ČSN 42 0890-12 „Zkoušení kovových prášků. Stanovení tvaru částic“.



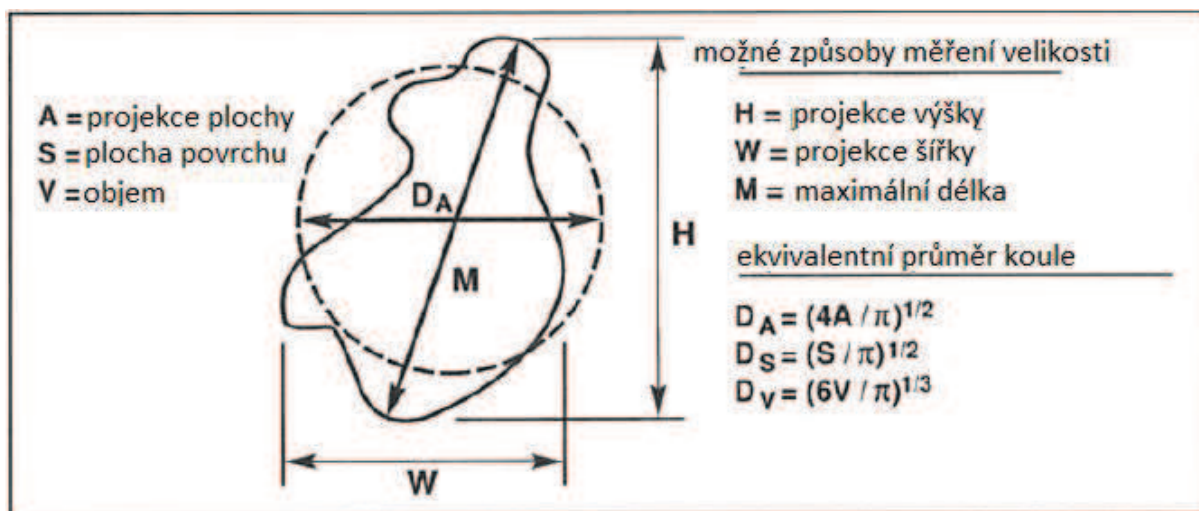
Obr. 2.1 Některé příklady rozmanitých tvarů a velikostí kovových prášků, zobrazených pomocí SEM. Tyto exempláře ilustrují variabilitu materiálů, výrobních metod a tvarů částic:

a) telur, mletý, jehlicovitý, b) slitina železa, atomizovaná v argonu, kulovité částice s jemnějšími aglomeracemi, c) wolfram, redukován v plynu, polygonální agregáty, d) cín, atomizovaný vzduchem, zaoblené a provazcovité částice, e) slitina železa, atomizovaná v centrifuze, kulovité částice, f) cín, prudké ochlazení tekutého kovu, vločka, g) nerezová ocel, atomizovaná vodou, zakulacené a nepravidelné částice, h) paladium, elektrolyticky vyrobené, houbovitá struktura, i) nikl, rozklad karbonylu, porózní a kubické částice, j) kovové sklo na železné bázi, drcené pásky, hranaté pláty, k) titan, redukován sodíkem a pomlet, nepravidelné částice, l) hydrid niobu, mlet, hranaté částice [1].



Obr. 2.2 Ilustrace obtížnosti stanovení velikosti částice. Počet možností měření velikosti narůstá se vzrůstající komplikovaností tvaru částice [1].

Možností jak přistoupit k řešení aproximovaného tvaru, respektive hodnoceného rozměru částice je povícero, jak patrně z ukázky možných řešení jedné a té samé částice, uvedené na obr. 2.3.



Obr. 2.3 Projekce okrouhlé, avšak nepravidelné částice. Je ukázáno šest možných způsobů měření velikosti částice, z nichž tři jsou založeny na projekci vybraného rozměru a tři na rozměrech ekvivalentní koule [1].

Přirozeně tedy výsledek hodnocení rozměru částice je značně závislý na zvolené metodice, a proto při použití různých technik nemusí být výsledky na jednom a tom samém materiálu shodné. V případě analyzátorů velikosti částic lze ovšem zmínit, že často pracují s premisou ekvivalentní koule a posuzují poté jeden rozměr.



Pro představu rozdílnosti výsledků při použití různých přístupů ke stanovení signifikantního rozměru vhodně poslouží tabulka 2.1, která shrnuje výsledky stanovení velikosti shodné částice z obr. 2.3.

*Tabulka 2.1 Srovnání stanovených velikostí pro částici z obr. 2.3 [1].*

Měření	Symbol	Hodnota
<i>lineární</i>		
projekce výšky	H	1,00
projekce šířky	W	0,72
maximální délka	M	1,03
<i>rozměr ekvivalentní koule</i>		
Projekce plochy	D <sub>A</sub>	0,76
Povrchová plocha	D <sub>S</sub>	1,45
objem	D <sub>V</sub>	0,95

Metod i přístrojového vybavení vhodných ke stanovení rozměrů částic je povícero. Pro srovnání jsou v tabulce 2.2 uvedeny tři instrumentální metody zkoumání velikosti částic a jejich základní charakteristiky.

*Tabulka 2.2 Přehled vybraných metod měření velikosti částic [2].*

Metoda	Min [μm]	Max [μm]	Určení distribuce	Určení tvaru	Určení povrchu	Navážka [g]
<i>Obrazová analýza z mikroskopie:</i>						
optické	1	1000	ano	ano	ano	<0,1
SEM	0,02	1000	ano	ano	ano	<0,1
Laserová difrakce	0,02	2000	ano	ne	ne	>0,5

Problémem použití různých metod je jejich určitá nesourodost a rozdílnost výsledků na stejném materiálu, jak je patrné z tabulky 2.3.

Tabulka 2.3 D-hodnoty objemových distribucí získaných metodou obrazové analýzy a laserovou difrakcí ( $d(0,1)$  – dolní decil;  $d(0,5)$  – medián;  $d(0,9)$  – horní decil distribuce) [2].

Metoda	$d(0,1)$ [μm]	$d(0,5)$ [μm]	$d(0,9)$ [μm]
Obrazová analýza	62	116	221
Laserová difrakce	10	32	111

### 2.1.1 Ekvivalentní průměr koule

Jak již bylo výše zmíněno, v případě nepravidelných částic je možno řešit komplikovaný problém jejich rozměru pomocí zjednodušení na *ekvivalentní průměr koule*.

Hodnotu ekvivalentního průměru koule lze určit z povrchové plochy, objemu, případně ze sedimentačního měření. Poté například pro promítnutou plochu ( $A$  na obr. 2.3) bude platit rovnice (2.1) [1]:

$$D_A = \left( \frac{4A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

Pokud budeme posuzovat objem  $V$ , pak ekvivalentní průměr z objemové veličiny odpovídá rovnici (2.2) [1]:

$$D_V = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

A je-li posuzována hodnota ekvivalentního průměru koule z hodnoty povrchové plochy, dostaneme se k rovnici (2.3) [1]:

$$D_S = \left( \frac{S}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

### 2.1.2 Aglomeráty

Při řešení problematiky posuzování velikosti částic nelze zapomenout na efekt aglomerace. Tendence ke shlukování, aglomeraci, obzvláště u menších kovových částic, souvisí jak s van der Waalsovými silami, ačkoliv jsou slabými vaznými silami, tak s vlhkostí. Absorbovaná vlhkost má na aglomerační proces mezi částicemi výrazný vliv.

Definice hovoří o aglomerátu jako o shluku částic, který je držen pohromadě slabými silami a je možno jej rozrušit výrazně nižšími silami, než které by byly potřeba k překonání pevnostních charakteristik samotného materiálu tvořícího částice aglomerátu [1].

Z hlediska energie je částice definována energií vnitřní, spojenou s veličinou objemu a energií povrchovou, která je přirozeně závislá na rozměrech povrchu částice. Celková energie pak lze vyjádřit dle rovnice (2.4) [1]:

$$E_T = \gamma A + \xi V \quad (2.4)$$

Kde  $A$  je povrch částice,  $V$  představuje objem částice,  $\gamma$  je povrchová energie udávaná v  $\text{J/m}^2$  a  $\xi$  vyjadřuje vnitřní energii v jednotkách  $\text{J/m}^3$ .

Při předpokladu tvaru koule je možno při zavedení veličiny částicového rozměru  $D$  dosáhnout úpravou rovnice (2.4) efektivnějšího tvaru pro výpočet kohezních sil částice, viz rovnice (2.5) [1]:

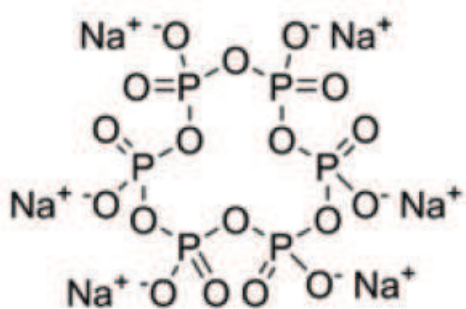
$$\frac{E_T}{V} = \xi + \frac{6\gamma}{D} \quad (2.5)$$

Vzhledem k tomu, že energie částice vykazuje nepřímou závislost na její velikosti, tendence k aglomeraci vzrůstají se snižující se velikostí částic. Tento trend je závažnou komplikací při měření velikosti částic v práškovém materiálu. Velmi snadno je pak aglomerovaný jemný podíl mylně vyhodnocen jako mnohem hrubší částice, výsledkem je pak například mylně interpretovaná distribuční křivka. V technické praxi je na velikosti částic závislých mnoho procesů, proto může tento aglomerační efekt způsobit značné obtíže.

Z toho důvodu je zřejmé, že správný postup disperze materiálu je klíčový pro správné vyhodnocení velikosti částic. Pro tyto účely existují látky, tzv. smáčedla, respektive stabilizátory, které výrazným způsobem ovlivňují kohezní síly mezi částicemi a značně tak přispívají k dobré úrovni disperze materiálu. Jednoduše řečeno, i po úspěšné a značné disperzi v ultrazvuku mohou některé zkoumané materiály ihned tíhnout k opětovné reaglomeraci, míra tohoto efektu závisí na chemické povaze povrchu dispergovaných částic. Úkolem smáčedla je pozměnit chemické vlastnosti dispergovaných částic a tím narušit sklon materiálu k opětovnému zformování aglomerátů. Na obr. 2.4 je pro příklad znázorněna struktura hexametafosforečnanu sodného (HMF). Tento stabilizátor zvyšuje povrchový náboj, takže



pokud hodnota náboje překoná van der Waalsovy síly, částice se začnou odpuzovat a přirozeně je pak jejich opětovná aglomerace nepravděpodobná. V tabulce 2.4 jsou uvedeny typy běžně používaných stabilizátorů.



Obr. 2.4 Chemická struktura hexametafosforečnanu sodného [3].

Tabulka 2.4 Přehled používaných stabilizátorů [3].

sodium	hexametaphosphate
sodium	pyrophosphate
sodium	silicate
sodium	citrate
sodium	tripolyphosphate
sodium	polyacrylate

Jak již bylo zmíněno, velké částice přílišnou tendenci k aglomeraci nemají, jejich disperze je vcelku bezproblémová a nic nebrání jejich snadné a přesné analýze.

Malé částice práškového materiálu, zejména ty s velikostí pod 100  $\mu\text{m}$ , vykazují dostatečné kapilární síly ke spontánní aglomeraci při obsahu vody  $\sim 1$  obj. % [1]. S klesajícím obsahem vlhkosti kapilární síly vzrůstají. Z této skutečnosti vychází praktický fakt, že použití polárních disperzantů je vhodné pro materiály s menšími částicemi.

## 3 Difrakce světla a její principy

### 3.1 Světelná difrakce

Světlo je možno definovat jako elektromagnetické záření s rozsahem frekvencí od  $10^{13}$  Hz pro infračervené spektrum do  $10^{17}$  Hz pro ultrafialovou oblast. Vlnové délky  $\lambda$  se pohybují v rozsahu od 3 nm do 30  $\mu\text{m}$ .

Pro přepočet mezi vlnovou délkou a frekvencí slouží jednoduchý vztah, který říká, že rychlost světla ve vakuu  $c$  je rovna součinu vlnové délky  $\lambda$  a frekvence  $\nu$ . Světlo, které je označováno jako viditelné, existuje v oblasti vlnových délek od 400 nm, odpovídající fialové barvě, do 750 nm pro červenou barvu.

Je na místě zmínit i další důležitou optickou vlastnost částic, tedy *komplexní index lomu*, viz rovnice (3.1) [4]:

$$N = n + iK \quad (3.1)$$

Tato rovnice se skládá z reálné části, odkazující k Snellovu zákonu lomu, a imaginární části, která vede k definici absorpčního koeficientu  $a$ : [4]:

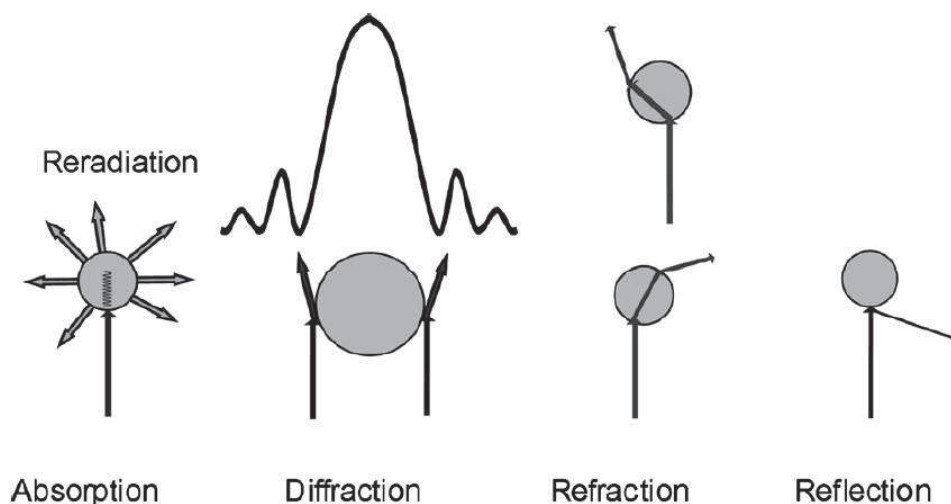
$$a = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (3.2)$$

Absorpční koeficient je dále součástí *Lambert-Beerova zákona*, řešícího efekt exponenciálního poklesu intenzity světelného záření  $I$  po průchodu tělesem o tloušťce  $z$  dle rovnice (3.3) [4]:

$$I = I_0 \exp(-a z) \quad (3.3)$$

Kde  $I_0$  je hodnota intenzity dopadajícího světelného záření.

Obvykle zeslabení záření po interakci s tělesem nastává díky kombinaci absorpce a rozptylu světla. Část světelné energie, jmenovitě absorbovaná část, se mění buď na tepelnou energii, či je opětovně vyzářena (efekt fluorescence, či fosforescence). Rozptyl světelné energie nastává ve všech směrech. Součástí tohoto procesu je také efekt lomu a odrazu, tedy refrakce a reflexe, jak je schematicky znázorněno na obr. 3.1.



Obr. 3.1 Přehled rozptylových fenoménů, které nastávají, když je částice ozářena světlem, zleva do prava: absorpce, difrakce, refrakce a reflexe [5].

Vlnový vektor  $k$  a jeho absolutní hodnota (vlnové číslo  $k = 2\pi/\lambda$ ) jsou další charakteristikou světelného záření.

Relativní index lomu mezi dvěma prostředími je pak definován dle rovnice (3.4) [4]:

$$m = \frac{N_1}{N_2} \quad (3.4)$$

Základním pilířem teorie difrakce světla jsou určitá řešení soustavy Maxwellových rovnic. Pro potřeby vyhodnocení výsledků analýzy, využívající jevu difrakce světelného záření na částicích zkoumaného materiálu, je k dispozici hned několik řešení. Ta jsou aplikovatelná na zkoumaný systém v závislosti na vlastnostech analyzovaných částic, obzvláště s přihlédnutím k jejich velikosti v poměru k vlnové délce použitého záření.

### 3.1.1 Rayleighův rozptyl

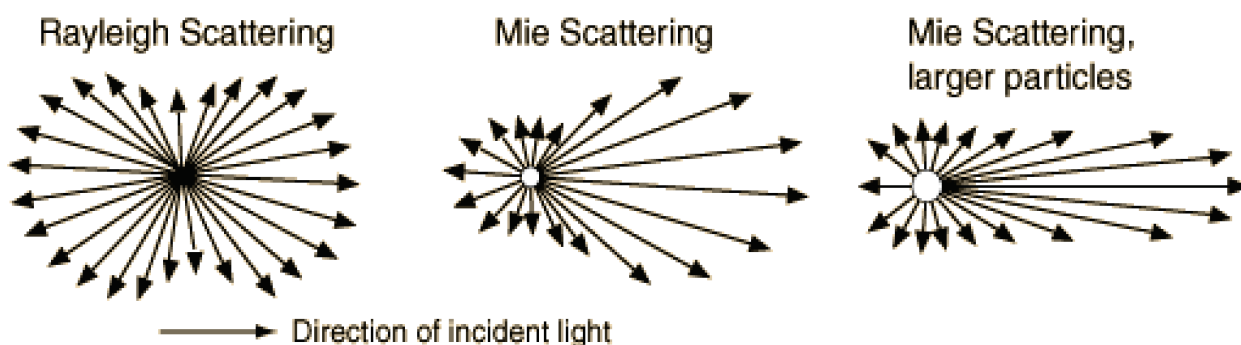
Částice, jejichž rozměry jsou výrazně menší, než je vlnová délka dopadajícího světelného záření, se ocitají pod vlivem stejného homogenního magnetického a elektrického pole dopadajícího světla. U těchto částic lze předpokládat chování dipólového charakteru, kdy dochází k rovnoměrnému vyzařování světla do všech směrů, přičemž tvar částice můžeme zanedbat. Tuto situaci popisuje *Rayleighův rozptyl*, dle rovnice (3.5) [4]:

$$I \propto I_0 \frac{D^6}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.5)$$

Nejsou-li částice již díky svým rozměrům jednoduché dipóly, ovšem stále jsou dostatečně malé, aby mohly být posuzovány jako nezávislé rozptylující objekty, je možno aplikovat *Rayleigh-Debye-Gansovu aproximaci*. Podmínkami aplikace jsou indexy lomu částic blízké indexům lomu prostředí, v němž jsou distribuovány ( $|m - 1| \ll 1$ ) a rozměry částic jsou stále dostatečně malé ( $D|m - 1| \ll \lambda$ ). Pokud je znám i tvar částice, lze získat údaje o velikosti měřením úhlové závislosti rozptýlené intenzity.

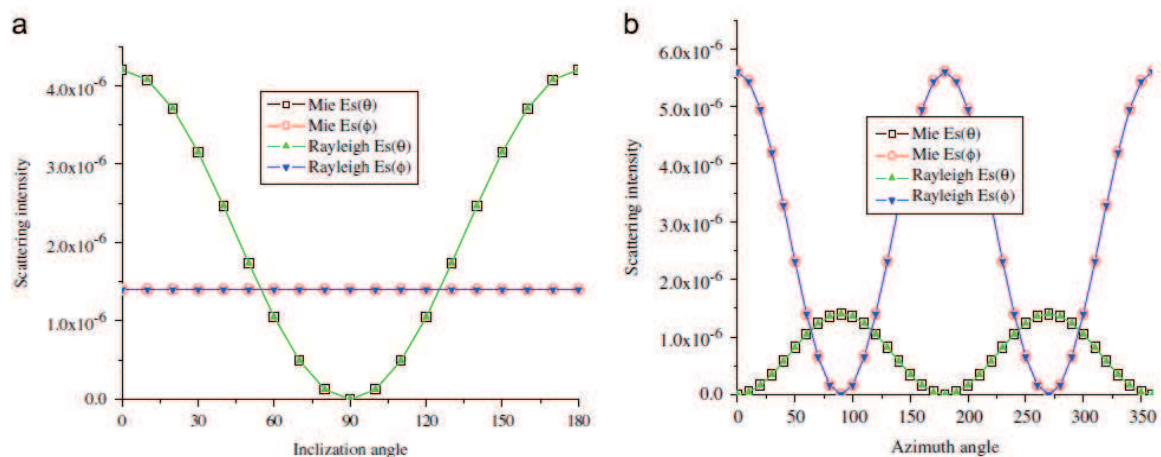
### 3.1.2 Mie teorie

*Mie teorie* je aplikovatelná pro částice jakékoliv velikosti, je ovšem nutno zadat hodnotu komplexního lomu částice a indexu lomu disperzního prostředí, v němž je částice dispergována. Tyto hodnoty jsou rozdílné pro různé vlnové délky použitého světla. Čím větší částice, tím více je intenzita rozptýleného záření orientována dopředu, tedy do oblasti malých úhlů viz obr. 3.2. Teorie Mie posuzuje částice jako opticky izotropní, kulovitého tvaru.



Obr. 3.2 Srovnání Rayleighova rozptylu a Mie rozptylu pro menší a větší částice [6].

Pro určitou představu srovnání výstupů analýzy při použití modelů založených na měření pomocí Rayleighova principu a teorií Mie poslouží obr. 3.3.

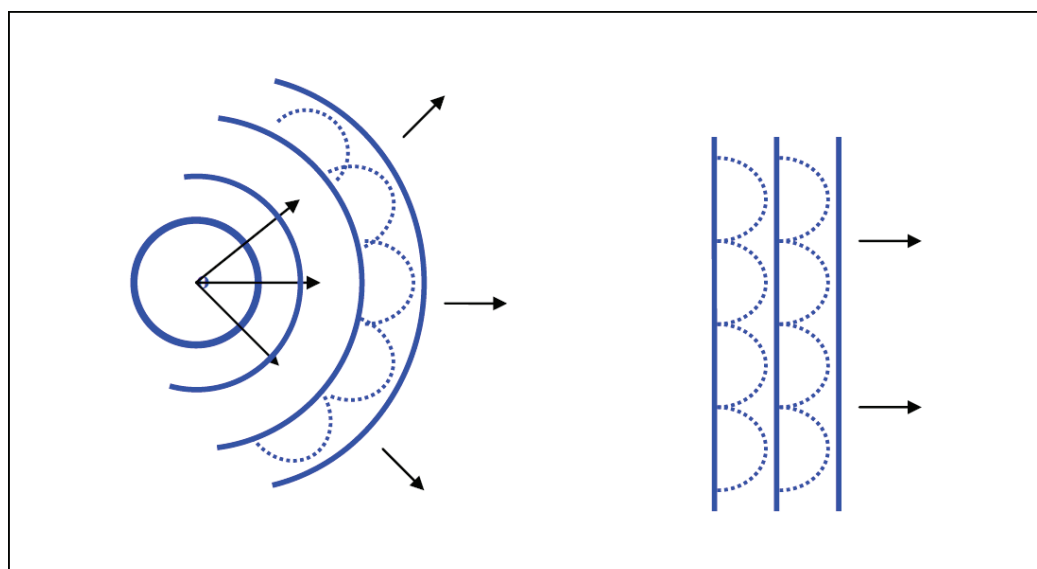


Obr. 3.3 Srovnání oblasti rozptylového pole distribuovaného na povrchu nenabitě částice mezi Rayleighovou aproximací a teorií Mie [7].

Pro částice výrazně větší než vlnová délka použitého světla je platná Fraunhoferova aproximace, která se běžně využívá při hodnocení výsledků metod hodnocení rozměrů částic, založených na laserové difrakci. Fraunhoferův princip je blíže diskutován v kapitole 3.1.5.

### 3.1.3 Huygensův, Huygens-Fresnelův princip

Východiskem pro velmi úspěšné, ale přibližné postupy je Huygensův princip. Ten říká, že každý bod vlnoplochy je zdrojem kulové vlny a následující vlnoplocha ve směru šíření světla je jejich součtem [8], viz obr. 3.4.



Obr. 3.4 Huygensův princip – mechanismus vzniku kulové a rovinné vlnoplochy [8].

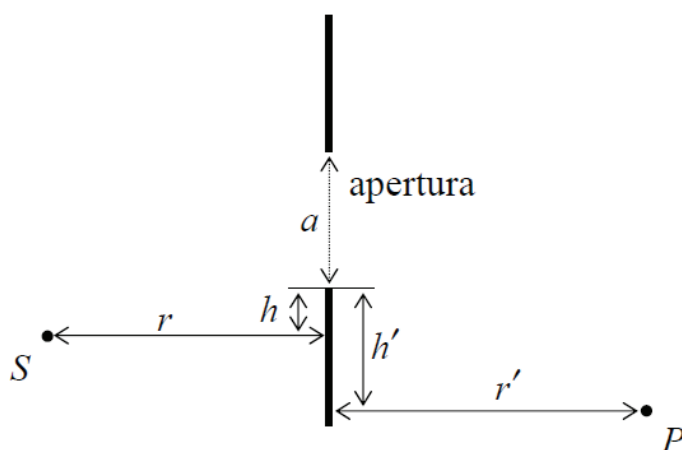




### 3.1.5 Fraunhoferova difrakce

Při dalším vzdalování stínítka až do vzdáleností, kdy paprsky na něj dopadající jsou prakticky rovnoběžné, dostáváme *Fraunhoferovu difrakci* (v rovnoběžném svazku, ve vzdáleném poli - tvar ohybového jevu se určuje z tvaru a rozměrů překážky a již nepřipomíná tvar překážky, s dalším vzdalováním stínítka se již jeho tvar nemění, mění se pouze jeho velikost) [9].

Situace, kdy dochází k Fraunhoferově difrakci, je znázorněna na obr. 3.6. Máme-li bodový zdroj  $S$  a bod pozorování  $P$  v dostatečné vzdálenosti, můžeme u překážky s malou aperturou předpokládat, že vlny dopadající na překážku, i vlny dále pokračující až k bodu  $P$  jsou rovinné.



Obr. 3.6 Geometrické parametry určující klasifikaci difrakčních jevů [9].

Pokud jsou tyto vlny pokládány za rovinné, lze brát dráhové rozdíly jako lineární funkci aperturní proměnné. Tato linearita funkce aperturní proměnné je klíčovým matematickým kritériem Fraunhoferovy difrakce.

Dalším rozbořem situace znázorněné na obr. 3.6, kde  $r$  je vzdálenost zdroje  $S$  od překážky,  $r'$  je vzdálenost bodu  $P$  překážky,  $h$ ,  $h'$  jsou příčné vzdálenosti bodů  $S$  a  $P$ ,  $a$  je šířka štěrby (rozměr apertury), můžeme dojít k definici změny  $\Delta$  veličiny  $(r + r')$  od jednoho okraje štěrby na druhý, viz rovnice (3.7) [9]:

$$\Delta = \sqrt{r^2 + (h + a)^2} + \sqrt{r'^2 + (h' + a)^2} - \sqrt{r^2 + h^2} - \sqrt{r'^2 + h'^2} = \left(\frac{h}{r} + \frac{h'}{r'}\right)a + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right)a^2 + \dots \quad (3.7)$$

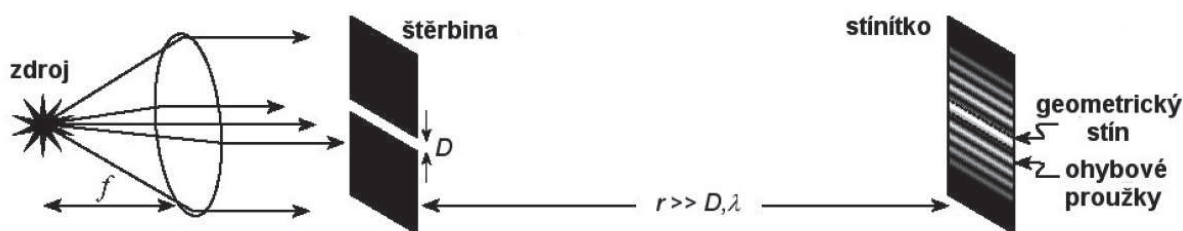
Podmínka planárnosti vlny je uvedena v rovnici (3.8) [9]:

$$\frac{a^2}{\lambda} \ll r \quad (3.8)$$

kde  $a$  je největší rozměr apertury a  $r$  je menší ze vzdáleností zdroj-překážka, překážka-stínítko [9].

Při efektu Fraunhoferovy difrakce na štěrbíně šířky  $D$  (obr. 3.7) platí (viz rovnice (3.9) [9]), že pro  $D \gg \lambda$  je úhlová pološířka centrálního maxima:

$$\vartheta_1 \cong \sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{D} \quad (3.9)$$

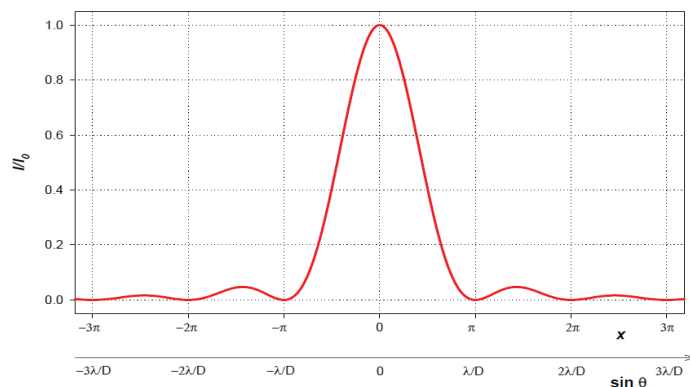


Obr. 3.7 Fraunhoferova difrakce na štěrbíně [9].

Z rovnice (3.9) je patrna nepřímá úměra veličin rozměru štěrbiny  $D$  a úhlové šířky centrálního maxima. Pokud tedy dochází k zužování štěrbiny, úhlová šířka centrálního maxima narůstá. Bude-li  $D = \lambda$ , pak:  $\sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{D} = 1$ , což vede k:  $\sin \vartheta_1 = \frac{\pi}{2}$

Při takové podmínce je šířka centrálního maxima bez ohraničení a stínítko je pokryto centrálním maximem beze zbytku.

Na obr. 3.8 je znázorněno rozložení intenzity světla při Fraunhoferově difrakci na štěrbíně o šířce  $D$ .



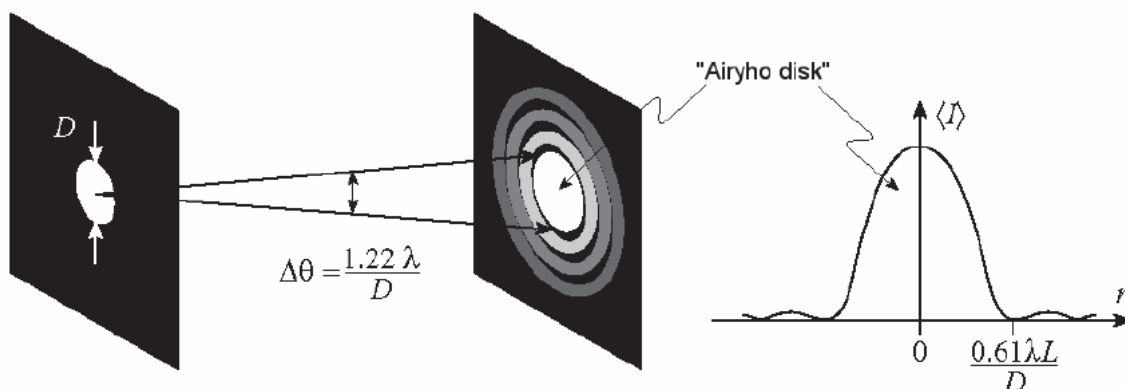
Obr. 3.8 Rozložení intenzity světla v případě Fraunhoferovy difrakce na štěrbině šířky  $D$  [9].

V případě Fraunhoferovy difrakce na pravoúhlém otvoru je úhlová pološířka hlavního maxima definována dle rovnice (3.10) [9]:

$$\sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{A} ; \sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{B} \quad (3.10)$$

Kde  $A$  a  $B$  vyjadřují rozměry obdélníkové apertury  $A \times B$ .

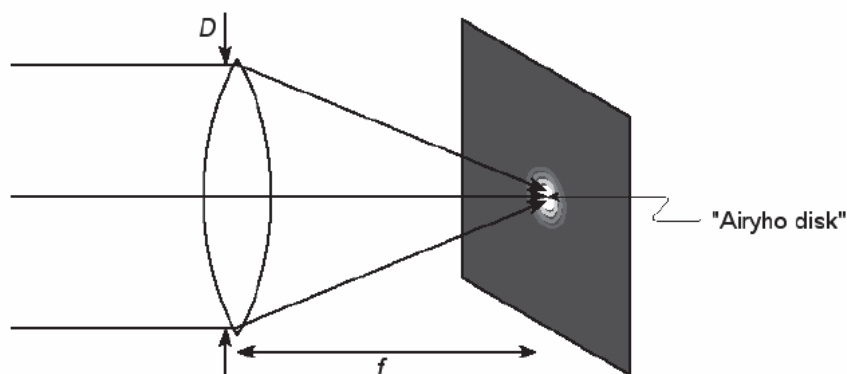
V případě Fraunhoferovy difrakce na kruhovém otvoru, viz obr. 3.9, lze vyjádřit první minimum pro  $\sin \vartheta = 1,22 \frac{\lambda}{D}$ , další pro  $\sin \vartheta = 2,23 \frac{\lambda}{D}$ ,  $3,24 \frac{\lambda}{D}$ , ... [9].



Obr. 3.9 Fraunhoferův ohyb na kruhovém otvoru [9].

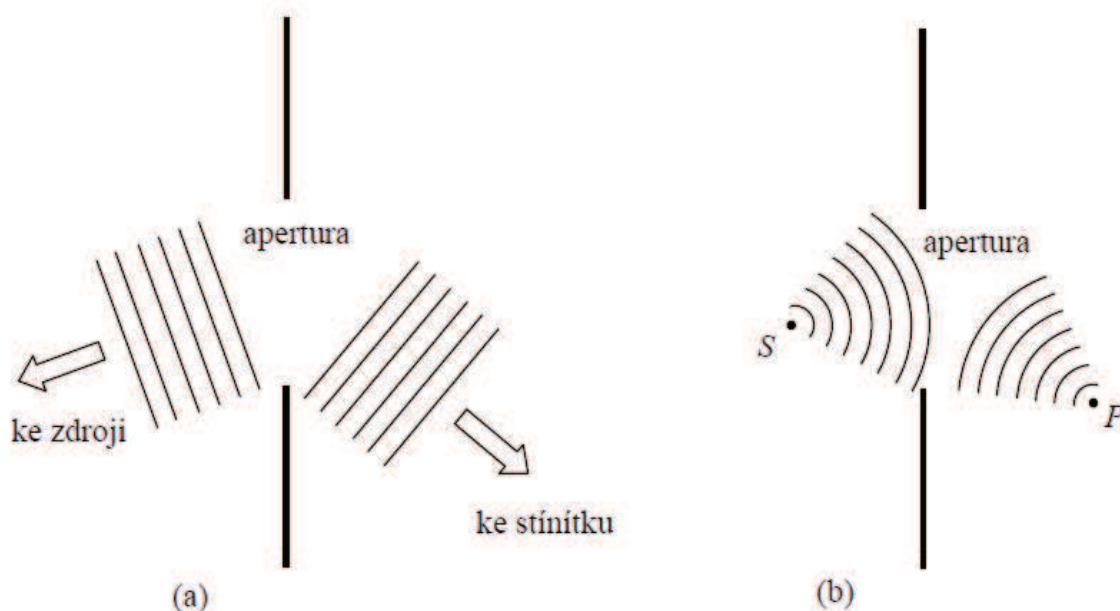
Na obr. 3.9 je patrný středový světlý disk, který se nazývá *Airyho disk*. V optických přístrojích hraje důležitou roli, coby určující faktor pro minimální rozměr obrazu bodového zdroje v přístroji disponujícího aperturou o rozměru  $D$ , čím vyšší je tato hodnota, tím větší je

rozlišení. V případě dalekohledů jsou aperturou kruhové okraje čoček, respektive zrcadel, viz obr. 3.10.



Obr. 3.10 Vliv konečné apertury čočky na zobrazení [9].

Oba výše zmíněné jevy, tedy Fresnelova a Fraunhoferova difrakce, koexistují, a tedy nelze hovořit o jakémkoliv ostrém přechodu mezi nimi. Srovnání těchto jevů je uvedeno na obr. 3.11. V souvislosti s těmito jevy je na místě zmínit pojem konečné apertury, tedy konečného průřezu svazku paprsků, jehož výsledkem je omezení rozlišení optických přístrojů.



Obr. 3.11 Difrakce na štěrbině. (a) Fraunhoferova; (b) Fresnelova [9].

Je všeobecně přijímána premisa, že ideální čočka, tedy bez vad, zaostřuje svazek paralelních paprsků přímo do ohniskového bodu. V reálných podmínkách se ovšem tento



teoretický model neshoduje s realitou. Právě konečný průměr čočky, jak už bylo zmíněno výše, vystupuje v roli apertury omezující vlnoplochu. Tudíž v ohniskové rovině není vidět pouhý bod, ale Airyho disk, jak již bylo ukázáno na obr. 3.10.

Rozměr Airyho disku je pak závislý na průměru čočky  $D$  a ohniskové vzdálenosti  $f$ . V případě této, obvykle kruhové, apertury je úhlový limit rozlišení určen rovnicí (3.11) [9]:

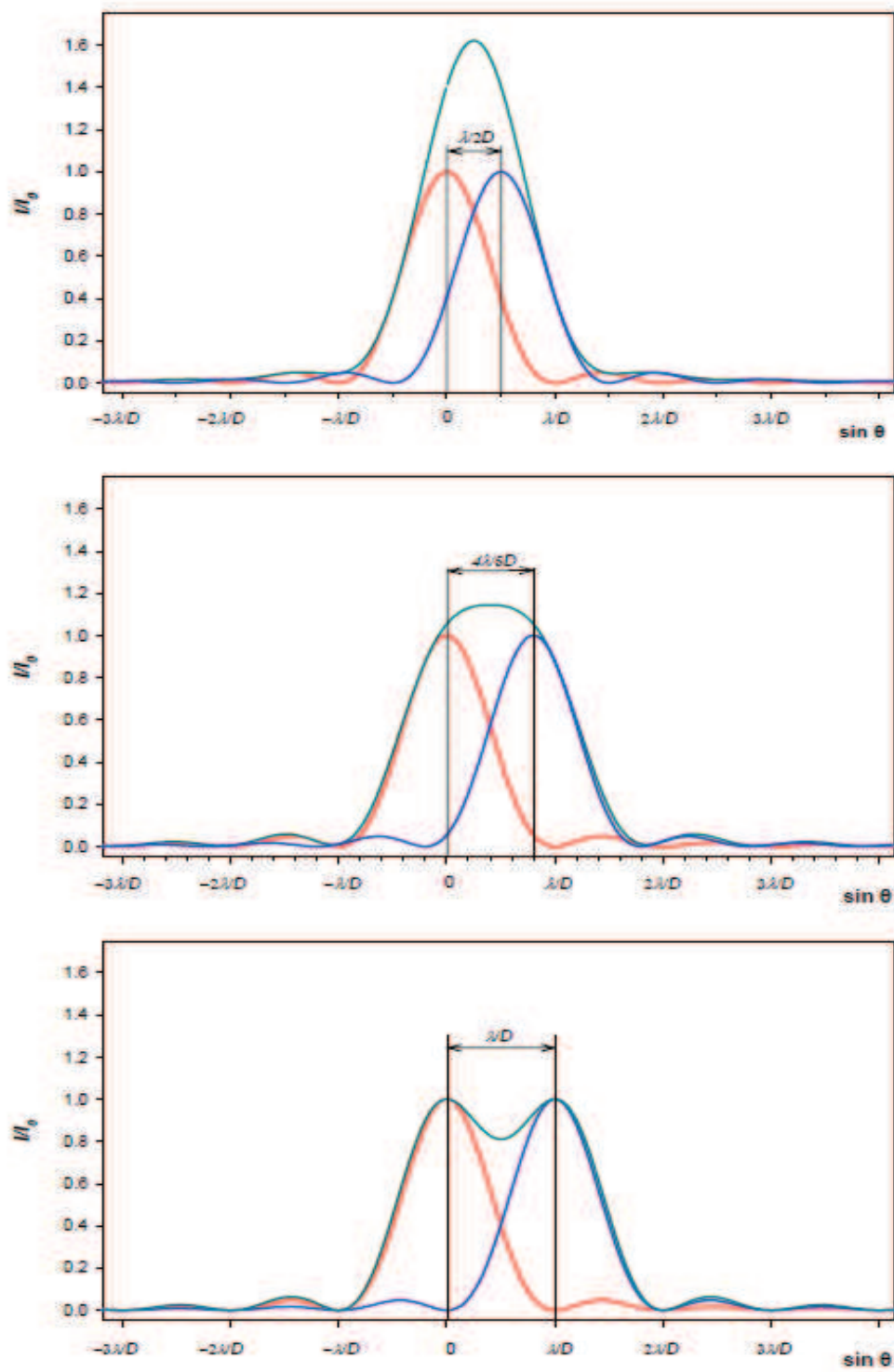
$$(\Delta\varphi)_{min} = \Delta\vartheta = 1,22 \frac{\lambda}{D} \quad (3.11)$$

Šířku  $w$  Airyho disku pak vyjadřuje vztah (3.12) [9]:

$$w = 1,22 \frac{\lambda}{D} f \quad (3.12)$$

*Rayleighovo kritérium*, znázorněné na obr. 3.12, vyjadřuje skutečnost, že dva obrazy jsou rozlišitelné v případě, kdy hlavní maximum difrakčního obrazce prvního obrazu se nachází v oblasti prvního minima druhého obrazu.

Z těchto skutečností vyplývá, že pokud jsou u reálné čočky kompenzovány vady takovým způsobem, aby paprsky z pozorovaného bodu dopadly beze zbytku do oblasti Airyho disku, dosáhneme tzv. difrakčně omezeného obrazce, respektive nejlepšího možného zobrazení pro danou optickou soustavu vybavenou čočkou konečného průměru.

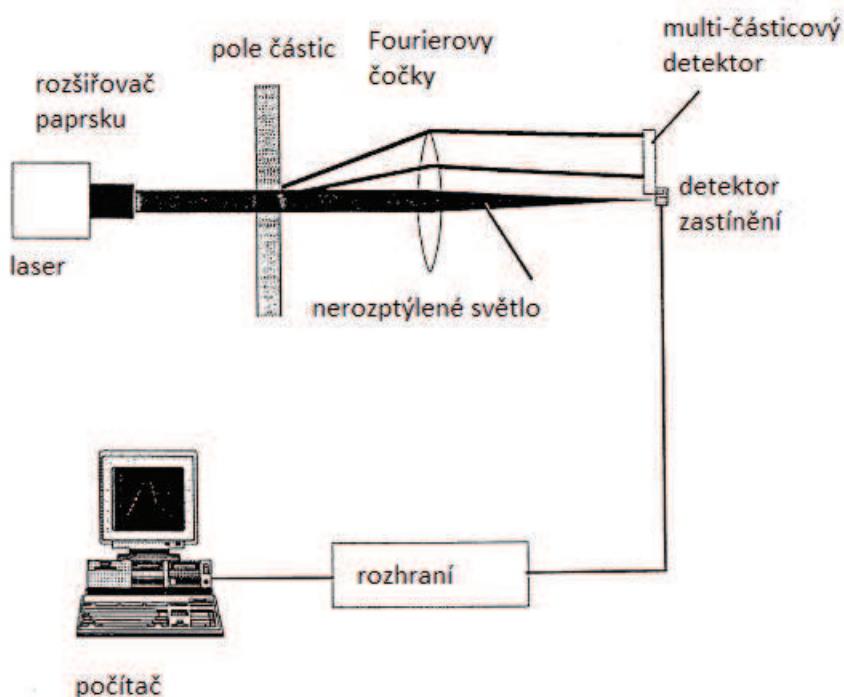


Obr. 3.12 Ilustrace Rayleighova kritéria rozlišovací schopnosti pro ohyb na šěrbině [9].

## 4 Laserový granulometr Malvern Mastersizer 2000

### 4.1 Podstata funkce přístroje

Přístroj Malvern Mastersizer 2000 patří do skupiny granulometrů, využívajících ke stanovení distribuce velikosti částic difrakci laserového světla na částicích vstupujících do jeho paprsku. Základní schéma přístroje je znázorněno na obr. 4.1. Analyzovaný a dispergovaný materiál je transportován do měřicí cely, skrz kterou prochází He-Ne laserový paprsek. Procházející částice způsobují rozptyl laserového záření, který je detekován soustavou detektorů. Jedná se o tzv. ensamblovou metodu, kdy dochází k ozáření velkého počtu částic současně a difrakční obraz snímáný fotodetektozem představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic.



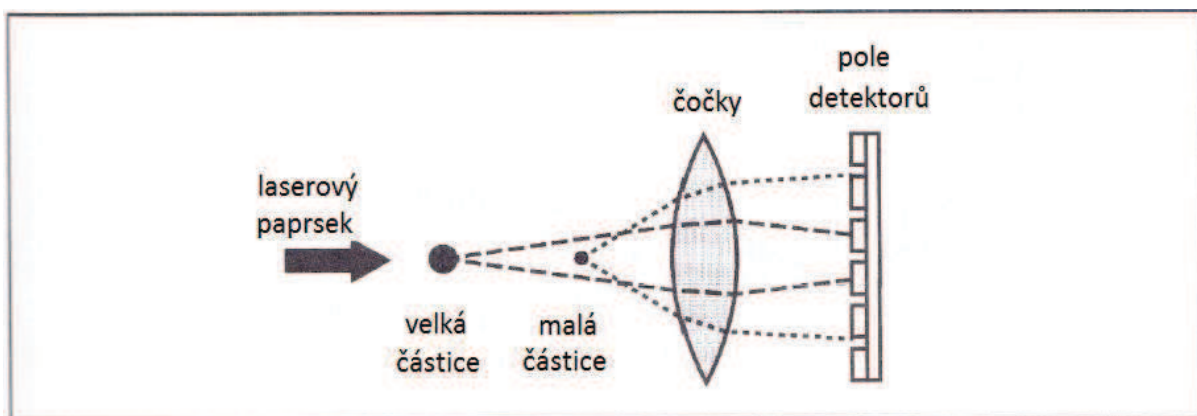
*Obr. 4.1 Optické uspořádání typického laserového difrakčního analyzátoru velikosti částic [10].*

Slovo „laser“ je zkratkou pro „light amplification by the stimulated emission of radiation“ (zesilování světla stimulovanou emisí záření) [11].

V přístroji Malvern Mastersizer 2000 jsou využívány dva zdroje laserového světla, jeden o vlnové délce 632 nm (červené spektrum), který je určen pro analýzu hrubších částic.

Druhý světelný zdroj má vlnovou délku 466 nm (modré spektrum), zaměřené na detekci sub-mikronových částic.

Difrakce světla na částicích se vyznačuje jednou podstatnou, dá se říci, že pro tento typ analýz klíčovou vlastností, která je demonstrována na obr. 4.2. Jedná se o úhel rozptylu, který mimo jiné závisí na velikosti částice. Tato závislost vykazuje nepřímou úměru, tzn. větší částice rozptylují světlo s menším úhlem.



Obr. 4.2 Malé částice poskytují větší úhel rozptylu než velké částice, což je základ pro analýzu velikosti částic na základě rozptylu laserového světla [1].

V kapitole 3 byly diskutovány zákonitosti difrakce světla a rozebrány teorie, respektive matematické modely, umožňující teoreticky propočítat rozptyl světla na překážce, v daném případě na částici. Přístroje Malvern Mastersizer 2000 využívají k analýze velikosti částic *Mie* a *Fraunhoferovu* teorii rozptylu světla.

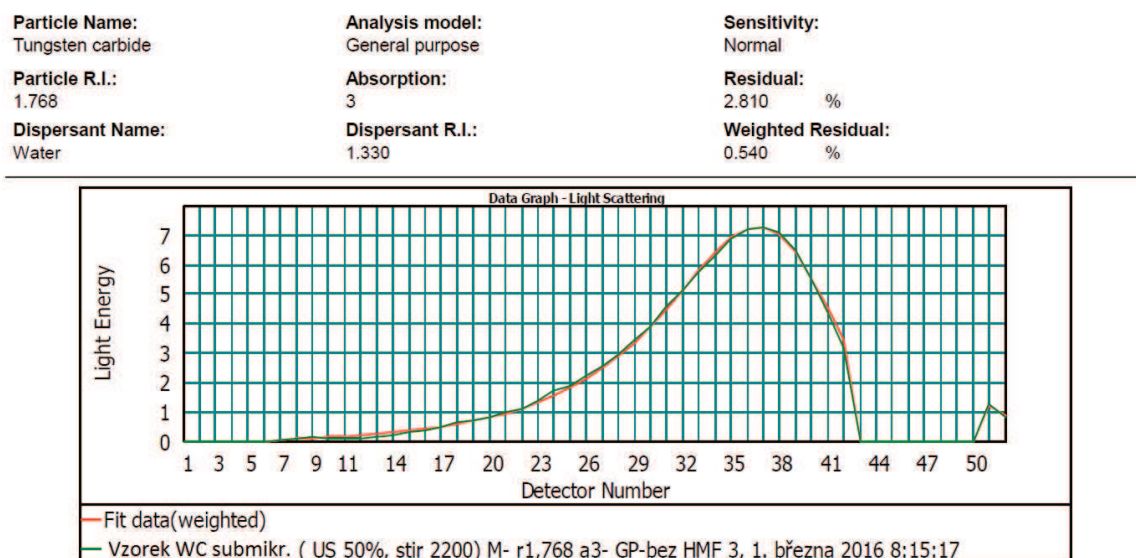
Zjednodušeně řečeno, teorii Fraunhofer můžeme z hlediska praktického užití při laserové analýze velikosti částic popsat jako model, který pracuje s matematickou předpovědí (aproximací) rozptylu laserového paprsku na neprůhledné částici diskového profilu.

Teorie Mie je komplexnější a řeší rozptyl světla na sférických částicích, kdy hodnotí i faktor pohlcení dopadajícího světla, či jeho průchod transparentní částicí. Ke správné funkci modelu je ovšem nutno znát některé vlastnosti analyzovaných částic, jmenovitě jejich refrakční index (RI) a absorpci.

RI materiálu je komplex čísel, který zahrnuje skutečnou složku  $n_r$ , představující změnu rychlosti světla při průchodu testovaným materiálem ve srovnání s rychlostí světla ve vakuu a imaginární složku  $n_i$ , představující transparentnost a schopnost absorpce materiálu [12].

Vhodnou kontrolou, zda je vložená hodnota RI a absorpce v pořádku je kontrola hodnoty Weighted residual, která by se měla pohybovat pod 1%. Vizuálně tomu odpovídá křivka z karty Fit, jedna z voleb na listě výsledných protokolů, viz obr. 4.3. Rudá křivka Fit data odpovídá teoretickému modelu vycházejícímu právě ze zadaných RI a absorpce. Zelená linka poté odpovídá skutečně naměřeným hodnotám. Křivky by měly dosahovat co největšího zákrytu, přičemž hodnota Weighted residual vyjadřuje číselnou hodnotu odchylky reálné křivky od naměřených dat.

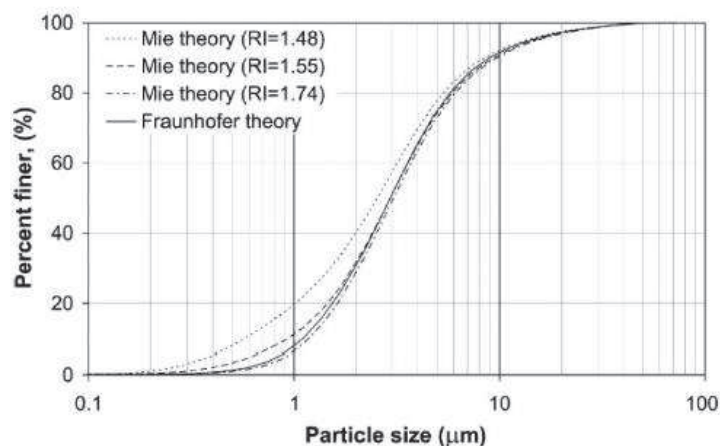
Odchylka na nízkých detektorech (detektory 1-33) může indikovat nesprávně zvolenou hodnotu RI, naopak, odchylka na detektorech 50-51 může znamenat chybu při volbě hodnoty absorbance.



*Obr. 4.3 Křivky shody teoretických a naměřených hodnot.*

Jak je tedy patrné, teorie Fraunhofer nevyžaduje znát povahu zkoumaných částic, ovšem její výsledky budou nepřesnější. Využitelná je spíše pro hrubší částice. Dříve se ovšem využíval v granulometrech pouze tento model, z důvodu nižších nároků na výpočetní kapacitu počítačů. Na obr. 4.4 je možné vidět nejen rozdíl mezi propočtem přes model Fraunhofer a přes teorii Mie, tedy posun do oblasti jemnějších částic ( $RI = 1,48$ ), ale i variabilita modelu Mie právě při různých variantách refrakčního indexu ( $RI = 1,55$  a  $1,74$ ).





*Obr. 4.4 Porovnání získaných výsledků při použití teorie Mie a Fraunhoferovy teorie lomu světla [13].*

Vliv chybné volby refrakčních indexu a hodnot absorbancí je více rozebrán v kapitole 4.3.3.

Přístroj Malvern Mastersizer 2000 kombinuje oba tyto modely, které využívá ke zpětnému propočtu velikosti částice, tj. průměru ekvivalentní koule  $D_V$ , ze známé hodnoty rozptylu laserového paprsku snímaného řadou citlivých detektorů. Samozřejmě, pro správnou funkci výpočetního modelu postaveného na principech teorie Mie je nutno zadat i refrakční index a absorpci materiálu.

## 4.2 Faktory ovlivňující kvalitu analýzy

### 4.2.1 Odběr a příprava vzorku

Základním předpokladem správně provedené analýzy distribuce velikosti částic ve větším objemu materiálu je odebrání vypovídajícího vzorku, který bude ve svém malém objemu věrně zpodobňovat rozdělení velikostních frakcí v celém objemu materiálu.

U kapalných vzorků je záhodno těsně před odebráním vzorku objem, například láhev, protřepat, či promíchat aby se zabránilo zkreslení analýzy přirozenou sedimentací částic, u které hraje významnou roli právě velikost částice.

Suché práškové materiály také tíhnou při manipulaci a transportu k určitému rozdělování velikostních frakcí, proto není pro homogenizaci práškového materiálu v nádobě vhodné protřepávání. Na rozdíl od roztoků má taková manipulace za následek ještě výraznější odloučení velikostních frakcí napříč objemem materiálu. Lépe je nádobu položit a válením

donutit materiál k přesypávání a mísení, přičemž nejúčinněji proces probíhá, pokud je nádoba poloprázdná.

#### 4.2.2 Volba disperzního média a problémy s ním spojené

Odběr reprezentativního vzorku musí být následován, v případě volby měření pomocí tzv. mokré cesty, vhodnou volbou kapalného disperzního média, zjednodušeně *disperzantu*. Při tomto výběru je nutno zohlednit několik zásadních faktů.

V první řadě je samozřejmě nutno, aby disperzant byl látkou, která je pro zvolené vlnové délky laseru průhledná, stálá a opticky stabilní. Rovněž je nezbytné pamatovat na bezpečnou manipulaci, zdravotní a environmentální aspekty související s použitím zvoleného média.

Disperzant nesmí s práškovým vzorkem reagovat či jej v průběhu měření rozpouštět. U neznámých vzorků je vhodné použití zvoleného disperzantu ověřit – práškový vzorek se umístí do externí nádoby s disperzantem a po určité době se pozoruje, zda se rozpouští. Další variantou, jak poznat, že se vzorek v průběhu měření rozpouští, je výrazný pokles procenta *obskurace*, tedy *zastínění*, viz níže (kapitola 4.2.7).

Dalším důležitým problémem při užití disperzantu je jeho čistota. Bude-li disperzant obsahovat cizorodé částice, mohou tyto nečistoty zkreslit naměřenou distribuci velikosti částic. Je-li zvoleným disperzantem voda, lze doporučit její destilovanou, případně demineralizovanou variantu, eventuálně vložení dostatečně jemného filtru do přívodu vody k přístroji. V případě použití jiného disperzního média, je příhodné vložit do procesu mezikrok filtrace disperzantu před aplikací do mísící nádoby přístroje.

Jinou otázkou při užití disperzantu, který ovšem nesouvisí přímo s výběrem, ale je spíše všeobecnou potíží, je vytváření bublinek plynu v průběhu analýzy. Problém bublin je podrobněji diskutován níže, včetně možného řešení (kapitola 4.3.1).

Není možné zapomenout ani na problematiku výrazně chladnějšího disperzantu, typicky voda přiváděná centrálním rozvodem. V takovém případě může dojít ke kondenzaci kapiček vlhkosti na okénkách cely. Tento problém je obvykle rychle indikován nárůstem obskurace. Je-li používána voda coby disperzní médium, lze daný problém relativně rychle vyřešit zvýšením teploty média v přístroji, většinou přidáním určitého množství teplé vody.

V tabulce 4.1 jsou uvedena vybraná disperzní činidla s hodnotou refrakčního indexu, který je stejně důležitý jako RI materiálu v případě použití teorie Mie.

Tabulka 4.1 Referenční tabulka refrakčních indexů u různých kapalin [14].

Liquid	Refractive Index
water	1.33
acetone	1.36
glycerin	1.47
benzene	1.50
silicone oil	1.52
sodium chloride	1.54

#### 4.2.3 Smáčedla

Tendence vzorku ke shlukování (aglomeraci), eventuálně k vystoupení a setrvání na povrchu disperzního média může negativním způsobem ovlivnit výsledek analýzy. Tyto děje souvisejí s povrchovým napětím daného média, které lze efektivně modifikovat aplikací speciální chemické látky, tzv. *smáčedla* (detergenty).

Množství smáčedla musí být zvoleno opatrně, příliš mnoho detergentu může způsobit buď vznik pěny, nebo bublinek, které mohou být mylně vyhodnoceny jako velké částice materiálu, viz kapitola 4.3.1. Tendenci k pění je možno kompenzovat i přidáním látek, které potlačují pění. Tato činidla však musí být aplikována ještě před měřením backgroundu (pozadí), protože mohou obsahovat částice, které by opět mohly zkreslit výsledek.

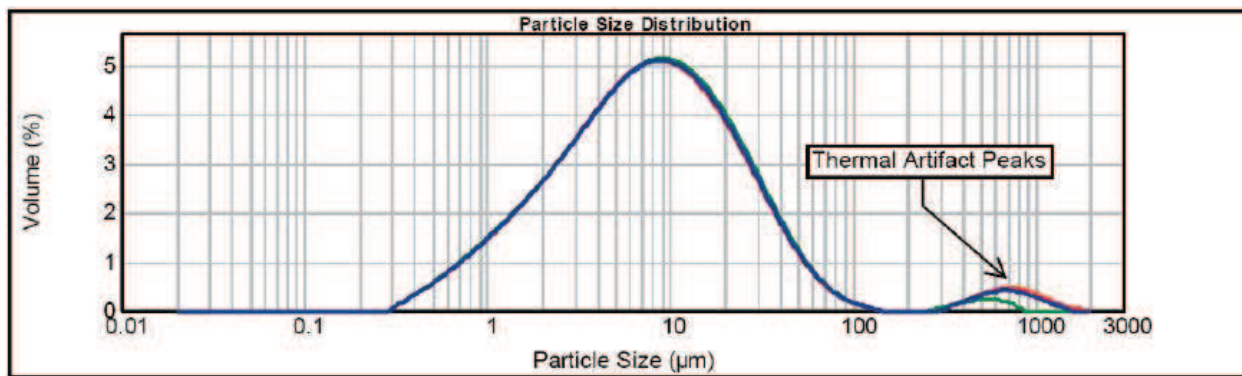
#### 4.2.4 Užití ultrazvuku

Další metodou rozrušování aglomerátů a dosažení kompletní disperse částic práškového vzorků materiálu je použití ultrazvuku. Doba a intenzita působení ultrazvuku je závislá na povaze analyzovaného materiálu. Při analýze velikosti částic křehkého materiálu může sonifikace vést až k roztržení samotných částic. Při řešení takového podezření se nabízí využít metod mikroskopie k vizuálnímu porovnání částic před aplikací ultrazvuku a po ní.

Krátká aplikace ultrazvuku je samozřejmě také vhodná k odplynění disperzního media, tedy odstranění bublinek, které by mohly způsobit zkreslení výsledné křivky distribuce.

Ač to může vypadat paradoxně, v některých případech může ultrazvuk podpořit opětovnou aglomeraci. V takových případech by měla postačit kombinace užití ultrazvuku spolu se smáčedlem, které zamezí tendenci deaglomerovaných částic k opětovnému spojování.

Je nutno také zmínit nebezpečí termální nestability těkavého disperzantu, obzvláště při aplikaci ultrazvuku. Tento efekt má obvykle za následek falešný signál, který je mylně vyhodnocován jako velmi hrubý podíl na distribuční křivce – viz obr. 4.5, kde je tento falešný signál patrný ve formě druhého, výrazného vrcholu.



*Obr 4.5 Teplotní falešný pík v těkavém disperzním mediu [15].*

#### 4.2.5 Rychlost míchadla

Nastavení rychlosti míchadla je opět otázkou ozkoušení v praxi. Dva základní, protilehlé problémy při aplikaci určité rychlosti míchání jsou nedostatečná distribuce materiálu do měřicí cely z důvodu slabých otáček a vnášení bublin do měřicí cely z důvodu příliš razantního míchání.

Nastavení rychlosti míchadla je opět otázkou ozkoušení v praxi. Dva základní, protilehlé problémy při aplikaci určité rychlosti míchání jsou 1. nedostatečná distribuce materiálu do měřicí cely z důvodu slabých otáček a 2. vnášení bublin do měřicí cely z důvodu příliš razantního míchání.

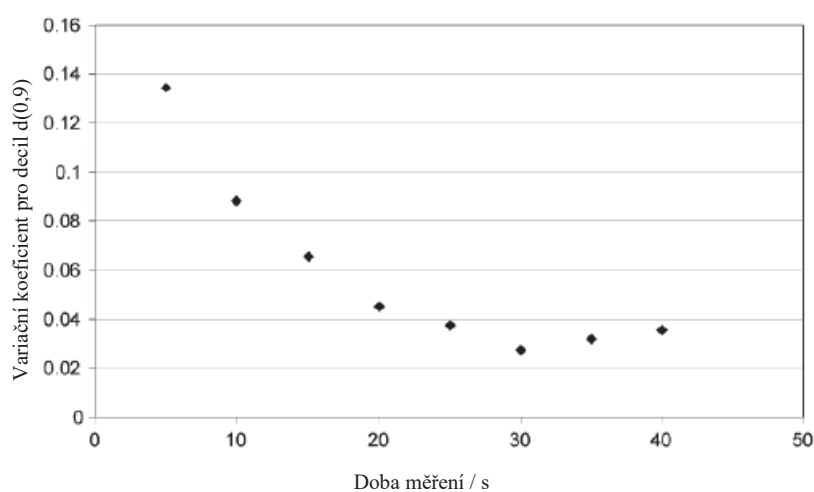
V případě prvního problému, příliš nízkých otáček, dochází k omezenému pohybu těžších částic materiálu. To vede k separaci a usazování hrubějšího podílu na dně nádoby místo toho, aby byl měřen spolu s jemnější frakcí. K vysledování tohoto problému je vhodné za použití různých úrovní míchání vytvořit graf vykazující trendy hodnot distribuce velikosti částic. Od určité úrovně míchání by měla být křivka konstantní a hodnoty distribuce (například hodnoty decilů, mediánu  $d(0,1)$ ;  $d(0,5)$ ;  $d(0,9)$ ) by měly setrvávat napříč opakovanými měřeními na rámcově shodných hodnotách.

V případě druhém, kdy příliš vysoká rychlost míchání strhává bublinky vzduchu do měřicí cely, stačí jen snížit rychlost míchání.

#### 4.2.6 Doba měření vzorku

Přístroj v základním nastavení snímá za jednu sekundu tisíc obrazů, nastavit je možno interval od 1 do 131 sekund, kde se nastavený čas dělí rovným dílem mezi laser s vlnovou délkou 632nm a laser s vlnovou délkou 466nm .

Logicky je možno předpokládat, že čím více obrazů bude nasnímáno, tím více vypovídající bude celkový výsledek. Studie závislosti nastavené délky měření na hodnotě horního decilu  $d(0,9)$  je znázorněna na obr. 4.6.



Obr. 4.6 Vliv nastavení intervalu měření na změnu variačního koeficientu pro  $d(0,9)$  [16].

Jak patrné z obr. 4.6, variační koeficient horního decilu  $d(0,9)$  se stabilizoval až přibližně kolem 25. sekundy měření

Nutná doba měření, tedy snímání obrazu, je ovšem závislá hlavně na povaze měřeného materiálu, pro některé materiály bude potřeba delší čas, než pro jiné, aby mohlo být dosaženo co nejvíce vypovídajícího měření.

#### 4.2.7 Zastínění, obskurace

Hodnota zastínění, obskurace, vyjadřuje míru pohlcení procházejícího světelného paprsku částicemi. Jednoduše, obskurace 10 % znamená, že 10 % záření bylo pohlceno při průchodu celou se vzorkem.



V softwaru je možno nastavit zastínění v určitém intervalu, hodnota reálné obskuracy pak závisí na množství vzorku, které je dávkováno do přístroje. V případě, že množství vzorku nedosáhne na rozpětí obskuracy, či ho překročí, přístroj nedovolí povést měření.

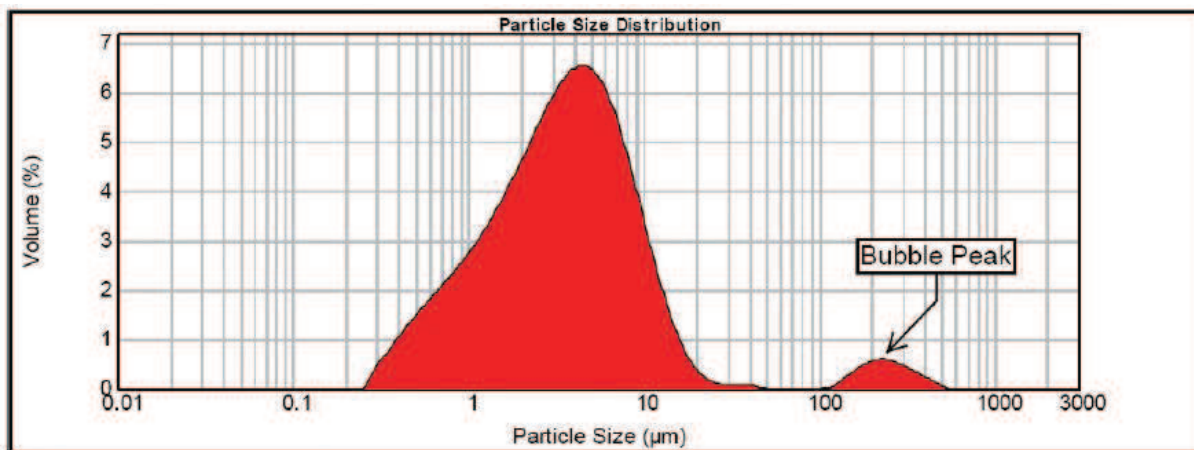
Příliš nízká hodnota zastínění vede k méně kvalitnímu snímání difrakce a tedy k nepřesnostem v měření.

Příliš vysoká hodnota může způsobit, z důvodu velké koncentrace částic, takzvaný multi scattering, tedy vícečetný rozptyl paprsků, způsobený interakcí rozptýleného záření s dalšími částicemi před dopadem na detektor.

## 4.3 Běžné problémy při analýze mokrou cestou

### 4.3.1 Bubliny

Bubliny v systému jsou vcelku běžným problémem, na který je třeba si dát pozor. Přístroj totiž bubliny obsažené v disperzním médiu vyhodnotí jako částice a výsledná distribuce velikosti částic bude značně zkreslená. Bubliny mohou svou velikostí měnit, ale obvykle jsou snadno rozpoznatelné na grafu distribuční křivky jako druhý vrchol v oblasti od 100  $\mu\text{m}$  výše, jak je vidět na obr. 4.7.



Obr. 4.7 Pík indikující bubliny ve vodním disperzním médiu [15].

Důvodů přítomnosti bublin v systému může být povícero. Jeden z běžných důvodů může být příliš vysoká rychlost míchadla, které pak strhává vzduch a dávkuje jej do disperzního média.

Další možností je příliš nízká teplota disperzního média, typicky se s tímto problémem můžeme setkat u rozvodů vody. Při zahřátí média v přístroji pak dochází k omezení rozpustnosti plynu v médiu a uvolnění rozpuštěného plynu ve formě bublin.

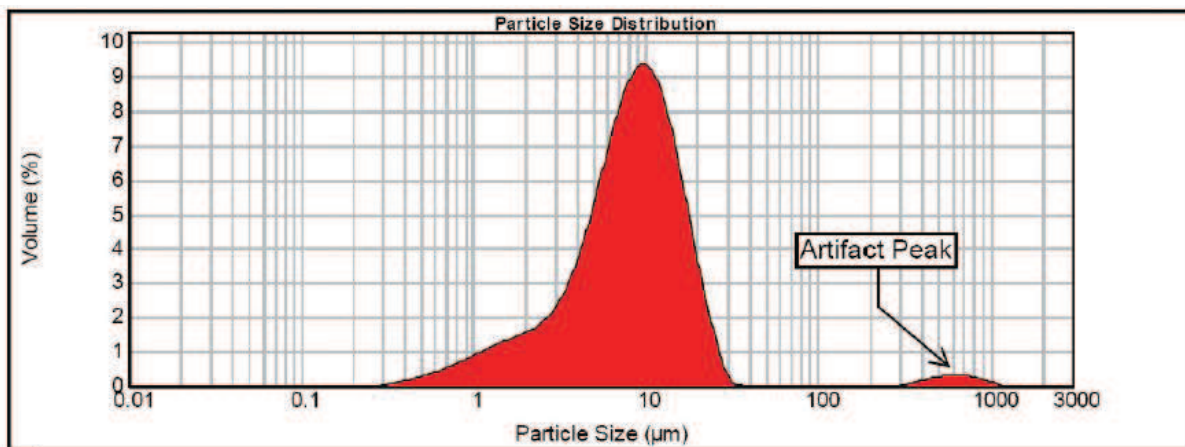
Také je nutno dohlédnout na to, aby těsnily o-kroužky kolem okének cely, či u vstupu přírodní hadičky do cely. Hadičky by samozřejmě také neměly být přeložené a přiškrcené.

I smáčedla mohou v případě vyšší koncentrace způsobit vznik bublin, eventuálně pěny. Dávkování je proto nezbytné provádět opatrně.

V případě podezření na výskyt bublin, je vhodnou metodou kontroly užití mikroskopu a vizuální kontrola částic, zda se mezi nimi opravdu nacházejí tak hrubé částice, jako byly detekovány v přístroji.

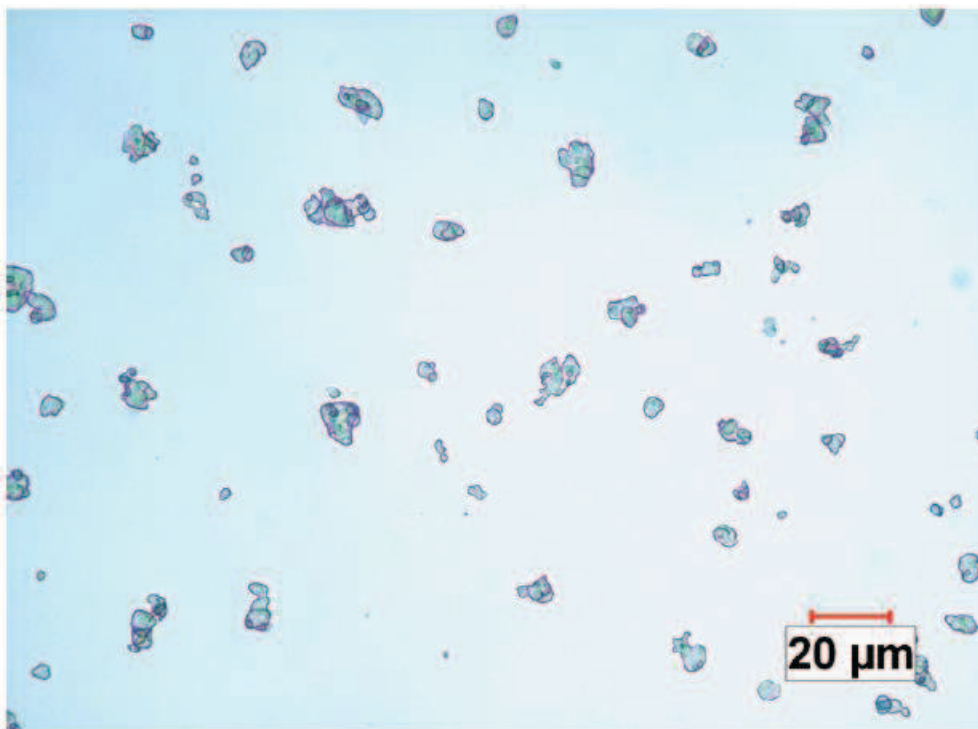
#### 4.3.2 Falešné píky způsobené opaleskujícími/odrážejícími částicemi

Lesklé částice alespoň částečně odrazující světlo mohou v některých případech způsobit falešný pík na distribuční křivce v oblasti velmi hrubého podílu, jak je patrné na obr. 4.8.



*Obr. 4.8 Falešný pík způsobený opaleskujícími/odrazivými částicemi [15].*

Autorka A. Sabin [15] použila pro ověření nepravdivosti detekovaného hrubého podílu optický světelný mikroskop, přičemž provedená pozorování (obr. 4.9) neukázala přítomnost tak výrazně hrubého podílu ve zkoumaném materiálu.



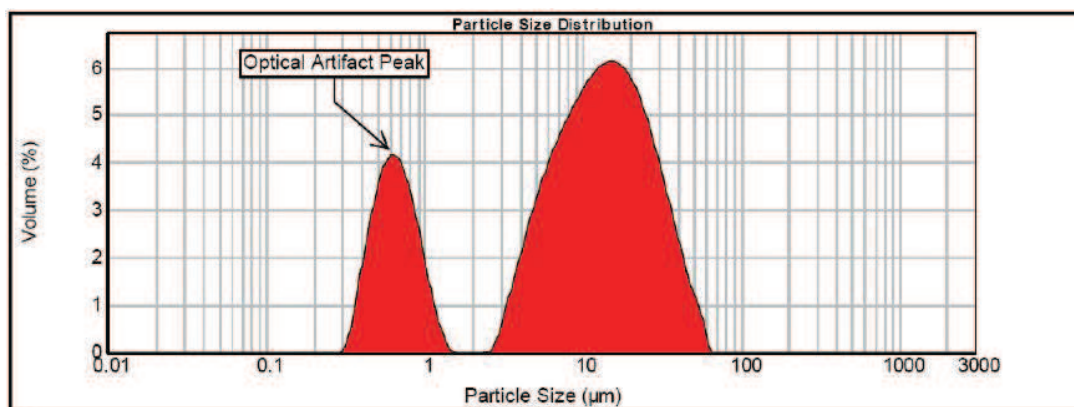
*Obr. 4.9 Fotografie částic z obr. 4.8, je patrná absence částic v rozmezí velikosti 300-1000  $\mu\text{m}$  ve srovnání s distribuční křivkou na obr. 4.9[15].*

Tento falešný pík souvisí s koncentrací opalizujících částic v měřicí jednotce, takže snížení jejich koncentrace by mělo napomoci odstranění tohoto problému.

#### **4.3.3 Falešné píky vycházející z optického modelu**

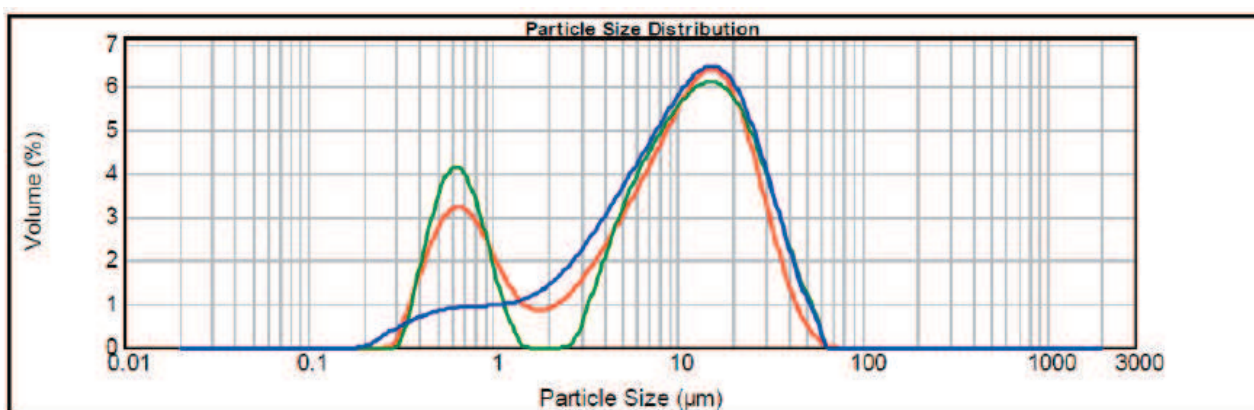
Falešné píky vycházející z optického modelu jsou velmi obtížně identifikovatelné, na rozdíl od předchozích falešných signálů. Jistou výhodou je, že jejich výskyt neznamená nezbytně ztracenou analýzu, stále je možno s daty pracovat, ovšem po nezbytném přepočtu.

Vznik tohoto falešného píku souvisí s chybně zvoleným optickým modelem v rámci Mie teorie, tedy s nevhodně nastavenými hodnotami refrakčního indexu a absorpce. Na obr. 4.10 je zobrazen extrémní případ chybné volby optického modelu.



Obr. 4.10 Falešný optický pík [15].

Je-li zvolen výrazněji chybný model, obvykle se falešný pík projeví na konci křivky v oblasti jemných částic. Čím jsou vzdálenější hodnoty refrakčního indexu a absorpce od ideálního modelu, tím je pík v jemnější oblasti více oddělen a výrazný. Je důležité zmínit, že větší vliv má zadaná absorpce, než refrakční index – viz obr. 4.11.



Obr. 4.11 Vliv změny hodnoty absorpce na distribuci velikosti částic [15].

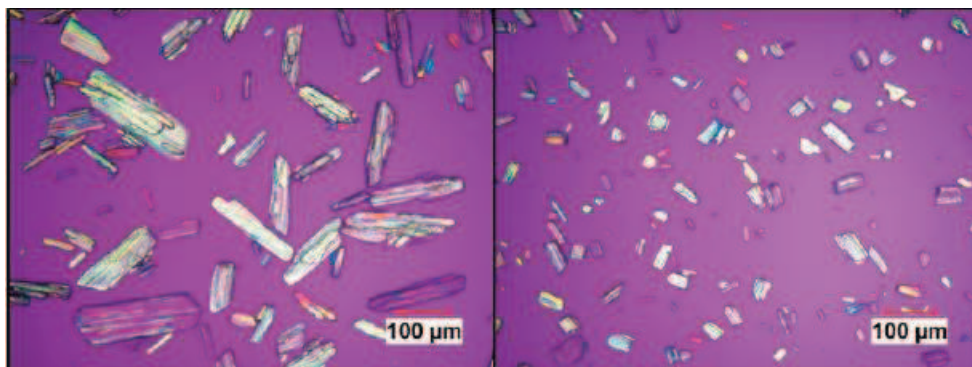
Indikace problému není lehká, protože se tento falešný signál nachází v tak jemné oblasti, že je jeho detekce obtížnější než u předchozích falešných signálů v hrubé oblasti. Přesto existují možnosti, jak vyhodnotit správně podezřelý jemný podíl.

Při mikroskopickém pozorování by taková koncentrace submikronových částic měla vytvořit viditelný „zákal“. I když tento opar je dobrou indikací přítomnosti submikronových částic, lidské oko není schopno vysledovat relativní objemové podíly pozorovaných částic. Je nezbytné, aby byly využity orthogonální testovací techniky k potvrzení či vyloučení podezřelých vrcholů. Jako doplněk k laserové difrakci je tedy vhodné zahrnout, kdekoli je to

to možné a použitelné, metody jako (ovšem neomezeno jen na ně): obrazovou analýzu (mikroskopie), zastínění laserového záření a metodu elektro – snímání zón [15].

#### 4.3.4 Rozbíjení křehkých částic

V případě užití ultrazvuku hrozí u křehkých materiálů roztříštění jejich částic. Tento efekt je patrný na snímcích z optického mikroskopu, kde autorka A. Sabin [15] srovnává snímek křehkých částic při pouhém ručním míchání a po užití příliš silného ultrazvuku, viz obr. 4.12.



*Obr. 4.12 Částice v kapalném disperzním médiu: ručně smíchány (vlevo), po užití ultrazvuku v ultrazvukové lázni [15].*

V případě zavedení ultrazvuku do procesu měření je vhodné prověřit pomocí mikroskopu, zda skutečně nedochází u měřeného materiálu k jeho tříštění.

#### 4.3.5 Poškození okének měřící cely

Tento problém hrozí obzvláště při měření silně abrazivních materiálů, jako je například i wolframkarbidový prášek.

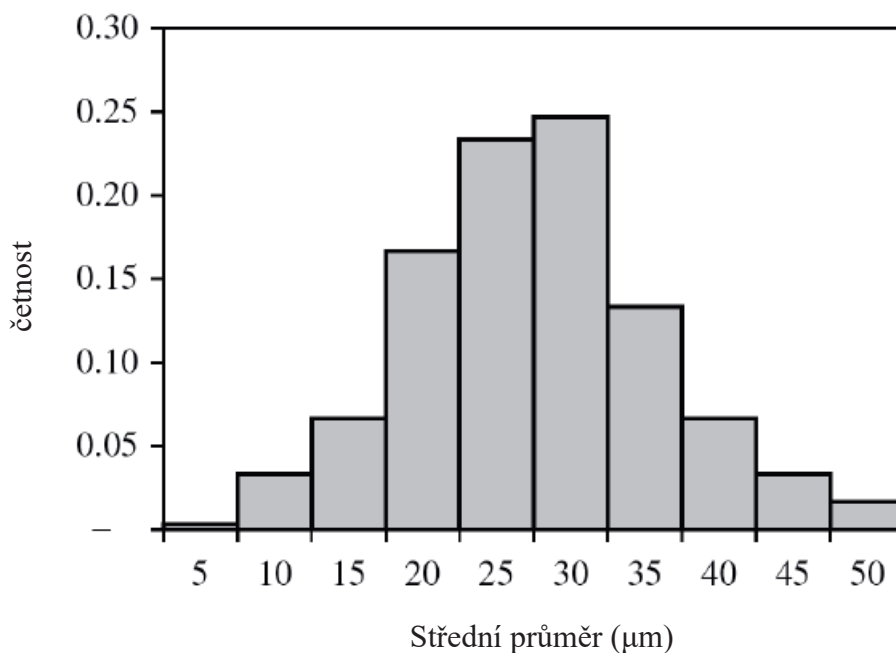
Okna cely je nutno čistit obezřetně, ideálně jediným přetřením čistého, speciálního papírku určeného pro čištění čoček. Při opakovaném užití hrozí poškrábání okének, což se projeví poklesem intenzity procházejícího laseru, např. lze sledovat tento pokles při měření pozadí.

Tento trend může samozřejmě znamenat i narůstající znečištění okének. Pokud však přetrvá i po vyčištění, může být mimo prosté vizuální kontroly škrábanců, dobrou indikací horších se optických vlastností okének a potenciálního zkreslení měření.

## 4.4 Výstupy měření

### 4.4.1 Histogram

Výstup výsledků měření distribuce velikosti částic pomocí *histogramu* vypadá jako na obr. 4.13. Hodnoty jsou zobrazeny v procentech, resp. četnosti, formou sloupcového diagramu, kde každý ze sloupců představuje určité rozpětí velikosti částic a výška sloupce udává, kolik procent částic se nachází v tomto rozpětí.



Obr. 4.13 Histogram distribuce velikosti částic, četnostní (frekvenční) křivka [17].

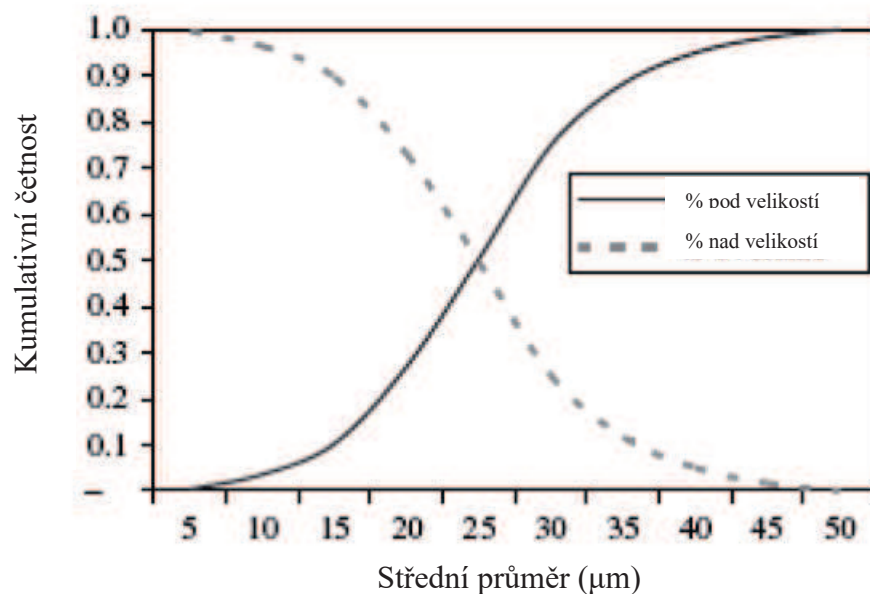
### 4.4.2 Kumulativní křivka

Výsledky mohou být zobrazeny ve dvou typech *kumulativních křivek*, obě jsou zobrazeny na obr. 4.14.

První je křivka podsítná, která dává výsledek v podobě procentuálně vyjádřené frakce částic pod určitou velikostí. Tedy lze například odečíst z této křivky, že 30% částic je menších než 15  $\mu\text{m}$ .

Druhý typ kumulativní křivky, nadsítná, naopak vyjadřuje kolik procent částic je větších než určitá velikost.

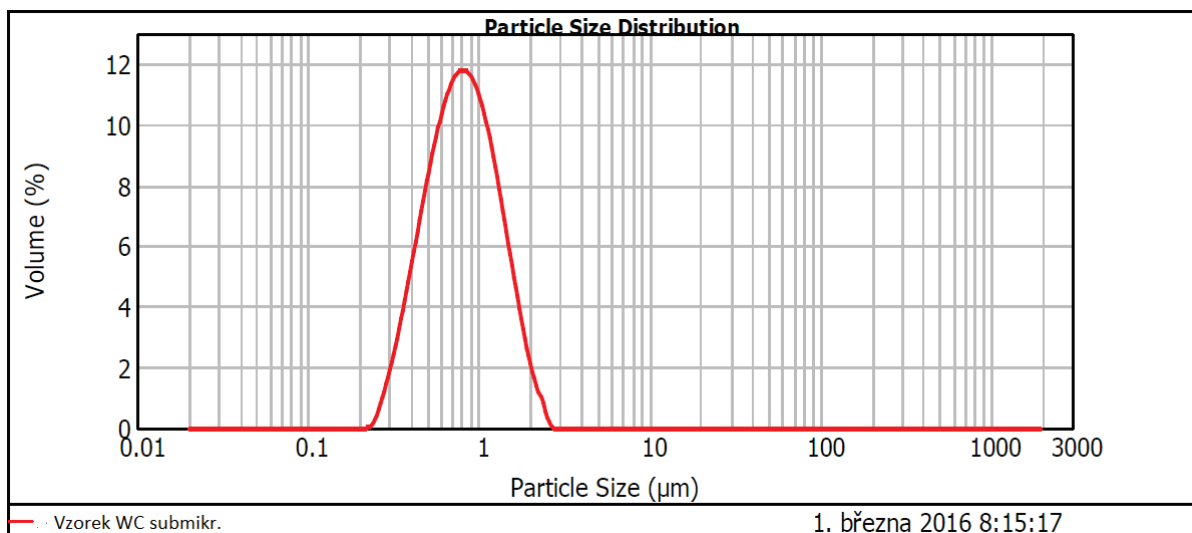




Obr. 4.14. Oba typy kumulativních křivek [17].

#### 4.4.3 Frekvenční křivka

Frekvenční křivka vyjadřuje vztah mezi distribucí velikosti částic na objem částic, viz obr. 4.15. Získává se derivací kumulativní křivky.



Obr. 4.15 Frekvenční křivka distribuce částic.

Frekvenční distribuční křivku je možné vyjádřit ve tvaru matematické funkce, viz rovnice (4.1) [18]:

$$\int_{r_2}^{r_1} \Phi(N, r) dr = f(r_1, r_2) \quad (4.1)$$

Součin  $(N, r)dr$  je frakce počtu částic vyskytujících se ve velikostním intervalu  $\langle r, r+dr \rangle$ . Frakci částic o velikosti od  $r_1$  včetně do  $r_2$  včetně,  $f(r_1, r_2)$ , udává určitý integrál [18], viz rovnice (4.1).

Plocha pod křivkou  $\Phi(N, r)$  je rovna, viz rovnice (4.2) [18]:

$$\int_0^{\infty} \Phi(N, r) dr = 1 \quad (4.2)$$

Frekvenční distribuční křivky jsou popsány několika charakteristikami, které specifikují vybrané vlastnosti dotyčné křivky.

*Kvantily* vyjadřují rozdělení velikosti částic dle zvolené hodnoty na skupinu nižší, respektive rovnou zvolené hodnotě kvantilu a skupinu částic s hodnotou velikosti vyšší než zvolená hodnota. Nejběžnější jsou dolní decil, horní decil a medián.

- Dolní decil  $D_{10}$ , resp.  $d(0,1)$  či  $(x_{10})$  vyjadřuje hodnotu velikosti, pod kterou je 10% částic.
- Horní decil  $D_{90}$ , resp.  $d(0,9)$  či  $(x_{90})$  je hodnota velikosti, pod níž je 90% částic
- Medián  $D_{50}$ , resp.  $d(0,5)$  či  $(x_{50})$  je hodnota velikosti, pod kterou je 50% částic. Je to též bod, v němž se protínají podsítná a nadsítná kumulativní křivka pro danou soustavu částic.

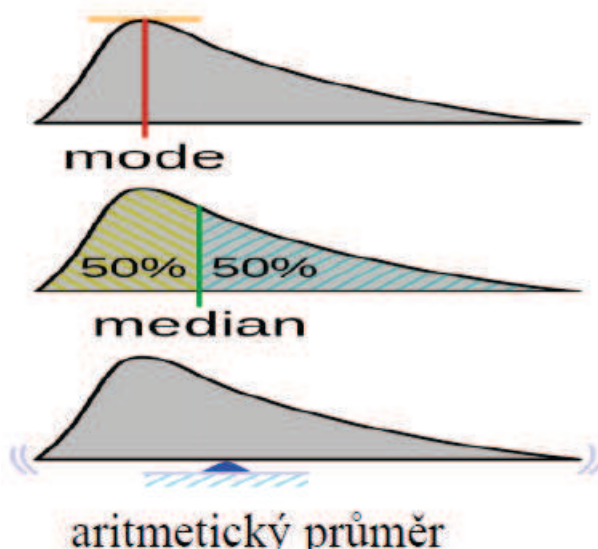
*Mód* je souřadnice maxima frekvenční distribuční křivky (velikost nejčetnějších částic souboru) [18].

*Span (rozteč)* je míra šířky distribuce, definovaná dle rovnice (4.3) [4]:

$$span = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (4.3)$$

*Aritmetický průměr*,  $\bar{x}$ , prochází těžištěm plochy pod frekvenční distribuční křivkou. Hodnota aritmetického průměru je, na rozdíl od předchozích dvou charakteristik, ovlivněna výskytem i malého počtu částic s rozměry výrazně odlišnými od zbytku souboru [18].

Grafická interpretace tří vybraných charakteristik je na obr. 4.16. Pro nesymetrickou křivku, na rozdíl od křivky symetrické, není poloha těchto charakteristik identická.



Obr. 4.16 Centrální charakteristiky distribuční křivky [18].

#### 4.4.4 Objemová a číselná distribuce velikosti částic

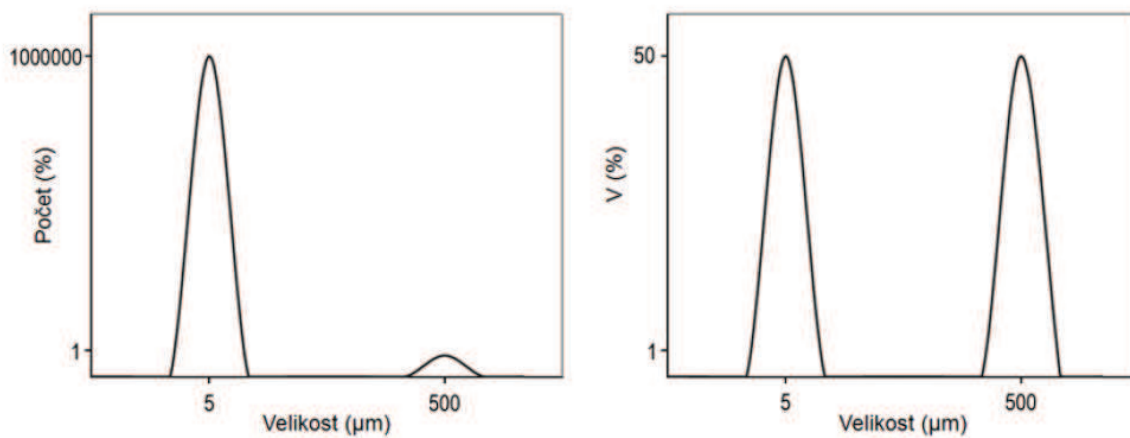
Základní výsledky distribuce velikosti částic jsou založeny na objemu. Bude-li tedy výstupem měření například údaj, že 10 % částic je v rozpětí 8,5-10,5  $\mu\text{m}$ , znamená to, že celkový objem částic v tomto rozpětí představuje 10 % z celkového objemu všech částic v analyzovaném vzorku. Tedy, při objemové distribuci se projeví hlavně rozměrnější částice.

Číselné distribuce velikosti částic vyjadřují počet částic dané velikosti ve vzorku, takže výrazněji budou zastoupeny menší částice.

Pro bližší představu je možno vzít v úvahu vzorek, ve kterém budou zastoupeny pouze dva rozměry částic, polovina částic bude mít průměr 10  $\mu\text{m}$  a druhá polovina bude o průměru 100  $\mu\text{m}$ . Dále bude předpokládáno, že částice jsou pravidelnými koulemi. Pak každá větší částice zaujímá objem jako tisíc malých částic. Výsledným stavem takové soustavy je pak, že

objem velkých částic bude představovat plných 99,9 % celkového objemu soustavy všech částic.

Srovnání objemové a číselné distribuce velikosti částic je na obr. 4.17.



*Obr. 4.17 Vliv výskytu velkých částic na distribuci velikosti částic početní (vlevo) a objemovou (vpravo) [2].*

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 5 Stanovení distribuce velikosti částic u submikronového WC prášku mokrou cestou

### 5.1 Použité přístrojové vybavení a základní metodika

K testování metodiky měření distribuce velikosti částic u submikronového wolframkarbidového (WC) prášku byl použit přístroj Malvern Mastersizer 2000. Testy probíhaly mokrou cestou, v modulu HydroS.

Modul HydroS pojme 50-120 ml vzorku a umožňuje analyzovat částice do velikosti 600  $\mu\text{m}$ . Tato disperzní jednotka pracuje s odstředivým čerpadlem, míchadlem a ultrazvukovou jednotkou.

Míchadlo dosahuje rychlosti až 3500 otáček za minutu. Ultrazvuk je nastavován v rozsahu 0 až 100 %.

Pro srovnávací testy metodiky přípravy i průběhu měření byl použit submikronový WC prášek, jehož homogenita byla již dříve dlouhodobě ověřena na jiném typu přístroje pro stanovení distribuce velikosti částic.

Po aplikaci materiálu do disperzního prostoru modulu HydroS byla vždy provedena série 20-ti měření distribuce velikosti částic po 12 sekundách, každá nasnímaná křivka byla oddělena 10-ti sekundovou pauzou. Background byl na začátku každé série měřen 12 sekund. Výstupem měření každé dávky materiálu je tedy 20 distribučních křivek. Každá konfigurace byla měřena minimálně třikrát, pro ověření reprodukovatelnosti každého kroku testu. Výsledné hodnoty byly poté průměrovány.

### 5.2 Vliv refrakčního indexu a absorpce

V rámci aplikace Mie teorie je nutno zadat refrakční index (RI) a hodnotu absorpce pro daný materiál. V této části testování byl zkoumán vliv odlišných hodnot těchto veličin na výsledek měření identického materiálu.

Správnost volby RI a absorpce je ověřitelná díky hodnotě weighted residual (viz kap. 4.1), která by se měla pohybovat pod hodnotou 1 %. Vizuálně lze také zkontrolovat shodu křivek Fit (teoretický model) a reálně naměřených hodnot.

Test odlišných hodnot RI a absorpce byl proveden na submikronovém WC v první fázi za užití ultrazvuku s intenzitou 50 % uvnitř disperzní jednotky. Rychlost míchadla byla zvolena 2975 ot/min (nebo RPM). Smáčedlo HMF nebylo aplikováno.

### 5.2.1 Variace RI

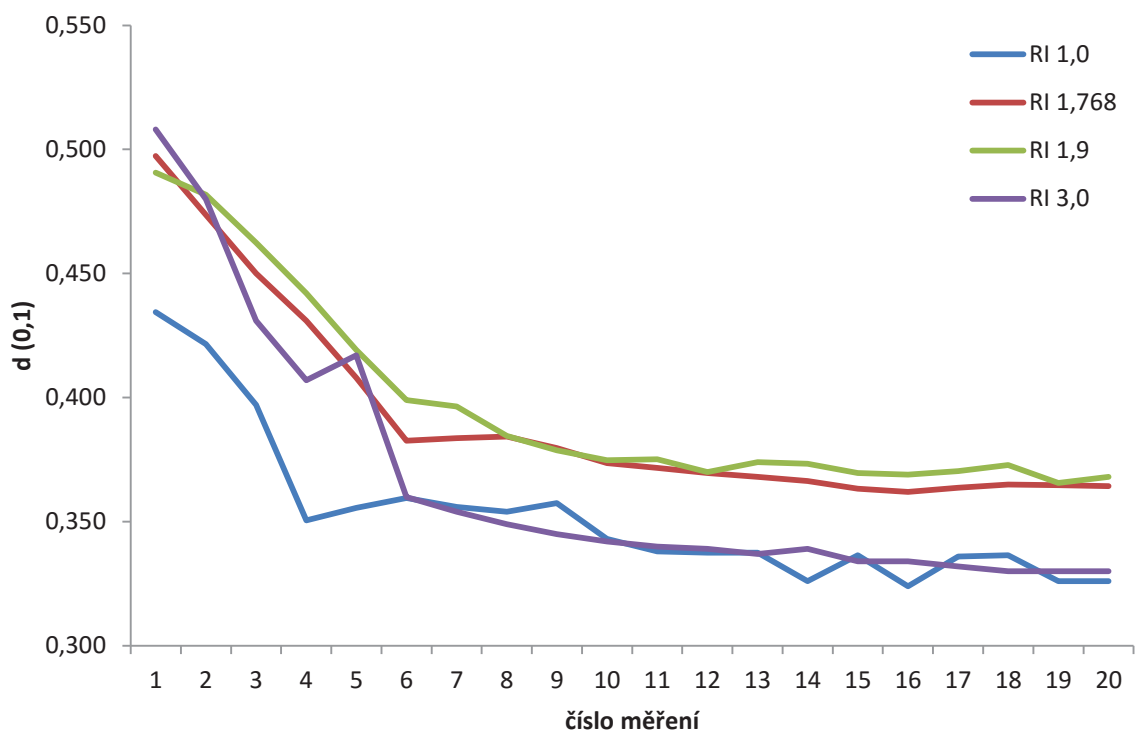
První fáze byla zaměřena na variace RI při konstantní hodnotě absorpce. Hodnota absorpce byla 3,0.

Výsledky kvantilů pro čtyři zvolené hodnoty RI (1,0; 1,768; 1,9; 3,0) jsou shrnuty v tabulce 5.1, grafické zpracování srovnání jednotlivých kvantilů je na obr. 5.1 až 5.3.

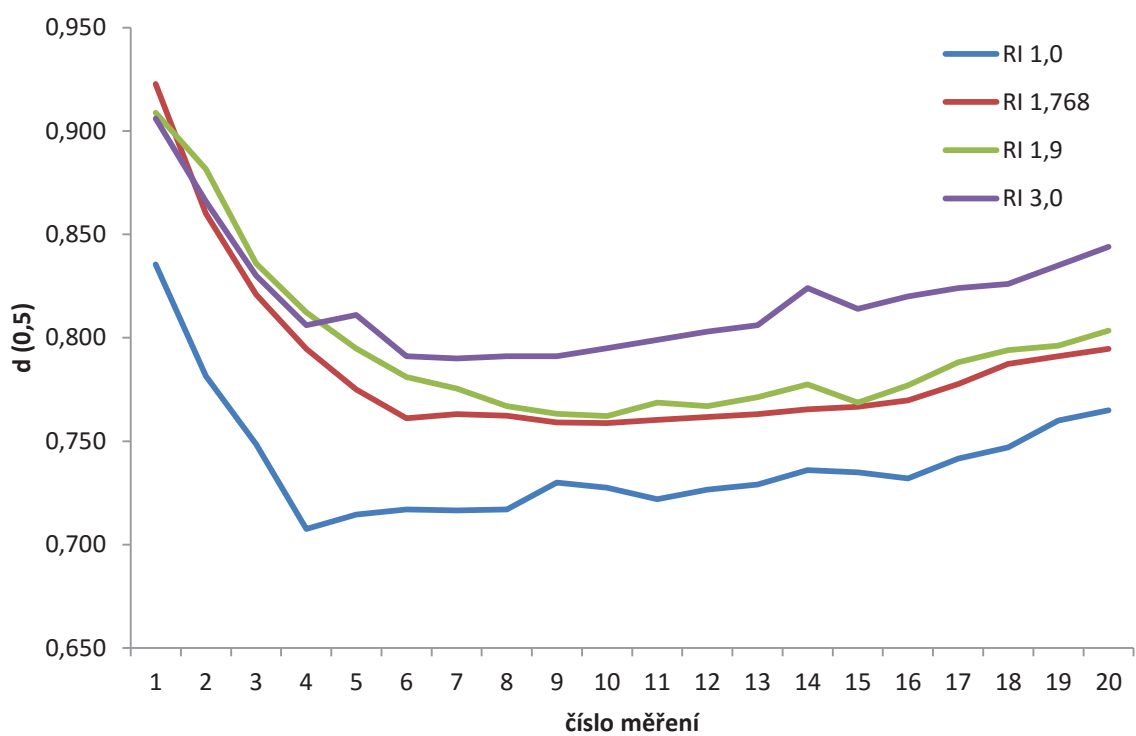
*Tabulka 5.1 Hodnoty kvantilů při zvolených RI, absorpcích 3, rychlosti míchání 2975 ot/min a ultrazvuku o intenzitě 50 %.*

Nasnímané křivky distribuce	míchadlo 2975 ot/min + US 50 %											
	d (0,1)				d (0,5)				d (0,9)			
	RI 1,0	RI 1,768	RI 1,9	RI 3,0	RI 1,0	RI 1,768	RI 1,9	RI 3,0	RI 1,0	RI 1,768	RI 1,9	RI 3,0
1	0,435	0,497	0,491	0,508	0,836	0,923	0,909	0,906	1,573	1,657	1,687	1,596
2	0,422	0,474	0,482	0,480	0,782	0,860	0,882	0,866	1,425	1,540	1,579	1,531
3	0,397	0,450	0,462	0,431	0,749	0,821	0,836	0,830	1,378	1,471	1,491	1,546
4	0,351	0,431	0,442	0,407	0,708	0,795	0,812	0,806	1,395	1,430	1,476	1,530
5	0,356	0,408	0,419	0,417	0,715	0,775	0,795	0,811	1,412	1,436	1,484	1,560
6	0,360	0,383	0,399	0,360	0,717	0,761	0,781	0,791	1,431	1,468	1,538	1,643
7	0,356	0,384	0,396	0,354	0,717	0,763	0,775	0,790	1,456	1,478	1,578	1,675
8	0,354	0,384	0,385	0,349	0,717	0,762	0,767	0,791	1,479	1,484	1,563	1,712
9	0,358	0,380	0,379	0,345	0,730	0,759	0,763	0,791	1,544	1,495	1,588	1,736
10	0,343	0,374	0,375	0,342	0,728	0,759	0,762	0,795	1,672	1,482	1,620	1,781
11	0,338	0,372	0,375	0,340	0,722	0,760	0,769	0,799	1,723	1,501	1,669	1,846
12	0,338	0,370	0,370	0,339	0,727	0,762	0,767	0,803	1,804	1,520	1,579	1,914
13	0,338	0,368	0,374	0,337	0,729	0,763	0,771	0,806	1,879	1,543	1,628	1,991
14	0,326	0,366	0,373	0,339	0,736	0,765	0,777	0,824	2,162	1,564	1,647	2,440
15	0,337	0,363	0,370	0,334	0,735	0,767	0,769	0,814	2,066	1,594	1,664	2,175
16	0,324	0,362	0,369	0,334	0,732	0,770	0,777	0,820	2,297	1,620	1,708	2,297
17	0,336	0,364	0,370	0,332	0,742	0,778	0,788	0,824	2,331	1,679	1,603	2,444
18	0,337	0,365	0,373	0,330	0,747	0,787	0,794	0,826	2,547	1,757	1,654	2,521
19	0,326	0,365	0,366	0,330	0,760	0,791	0,796	0,835	3,230	1,792	1,779	2,804
20	0,326	0,364	0,368	0,330	0,765	0,795	0,803	0,844	3,420	1,844	1,866	3,155

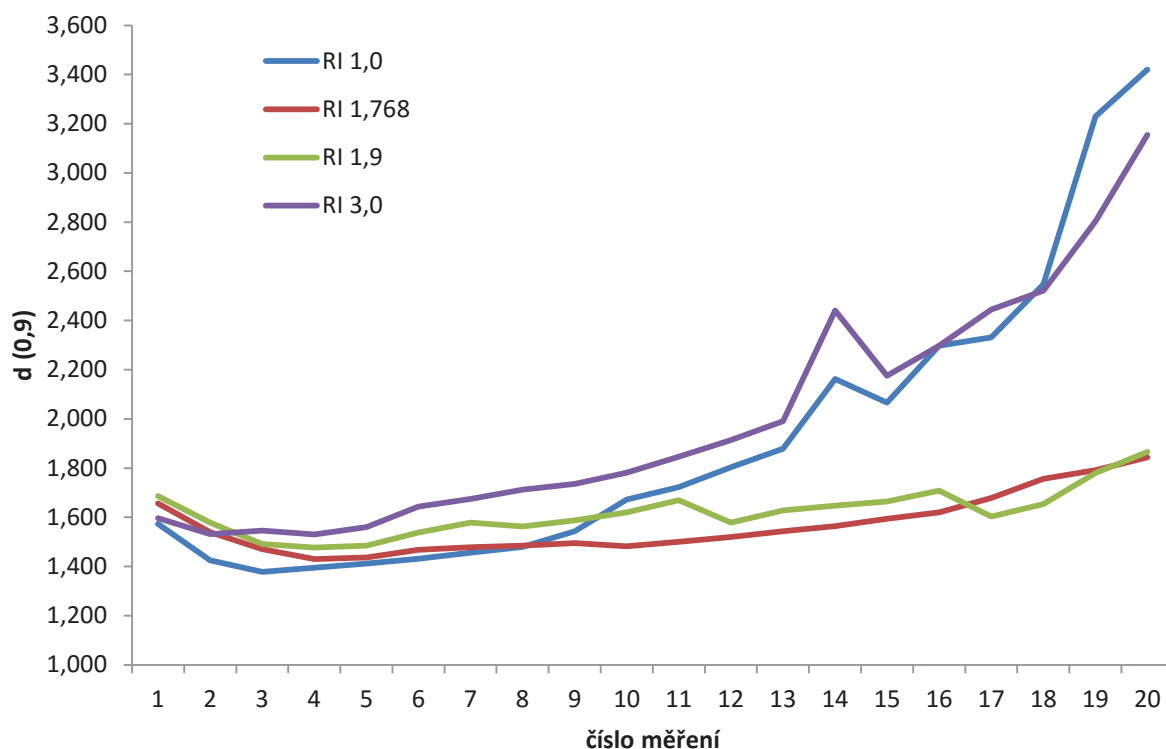




Obr. 5.1 Srovnání spodních decilů pro zvolené hodnoty RI



Obr. 5.2 Srovnání mediánů pro zvolené hodnoty RI.



Obr. 5.3 Srovnání horních decilů pro zvolené hodnoty RI.

Výsledky horních (viz obr. 5.1) a obzvláště spodních decilů (viz obr. 5.3), plně neodpovídají předpokladu, že čím vyšší hodnota RI, tím hrubší vývoj distribuce, spíše indikují v případě RI 1,0 a 3,0 větší šíři distribuce, tedy tzv. span, viz tabulka 5.2.

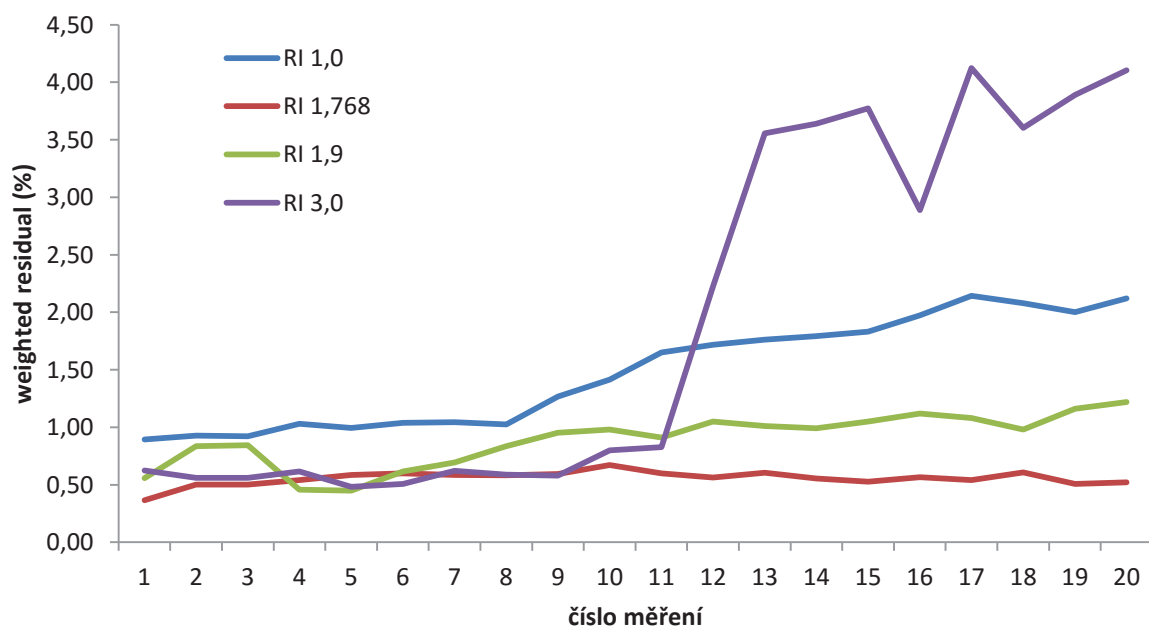
Ovšem výsledky mediánů (viz obr. 5.2) potvrzují výsledky studie autorů Oзера, Orhana a Isika [13], čím vyšší hodnota RI, tím větší posun do hrubší oblasti.

Velmi důležitým ukazatelem dobře zvolených optických parametrů v případě použití modelu založeného na teorii Mie je hodnota weighted residual, která by měla být  $< 1\%$ . Pro posouzení, která ze složek optického modelu je chybná, zda RI (refrakční index) či hodnota absorpce, je vhodná tzv. FIT křivka. Tedy graf shody teoretického modelu vypočítaného na základě vložených hodnot optického modelu (RI a absorpce) a reálně naměřených hodnot.

Pro jednotlivé zvolené RI jsou hodnoty weighted residual uvedeny v tabulce 5.2. Na obr. 5.4 jsou zobrazeny trendy weighted residual pro zvolené hodnoty RI.

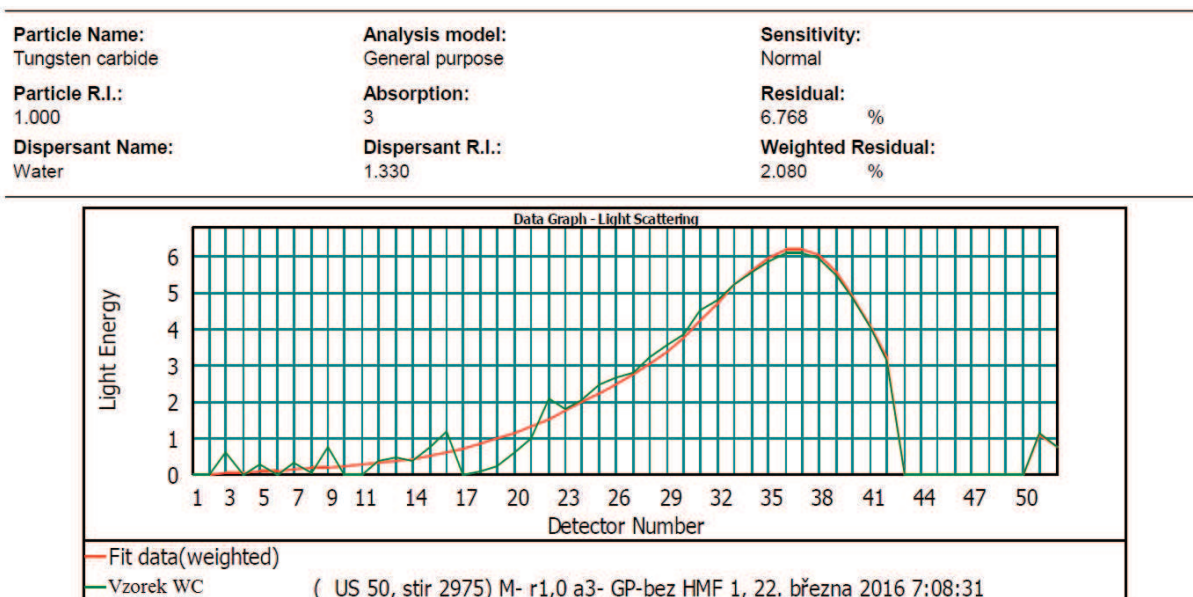
Tabulka 5.2 Span distribučních křivek a hodnoty weighted residual pro zvolené RI.

Nasnímané křivky distribuce	míchadlo 2975 ot/min + US 50 %							
	span				weighted residual			
	RI 1,0	RI 1,768	RI 1,9	RI 3,0	RI 1,0	RI 1,768	RI 1,9	RI 3,0
1	1,36	1,26	1,32	1,20	0,89	0,36	0,56	0,62
2	1,28	1,24	1,24	1,21	0,93	0,50	0,84	0,56
3	1,31	1,24	1,23	1,34	0,92	0,50	0,85	0,56
4	1,48	1,26	1,27	1,39	1,03	0,54	0,46	0,62
5	1,48	1,33	1,34	1,41	1,00	0,58	0,45	0,48
6	1,49	1,43	1,46	1,62	1,04	0,60	0,62	0,51
7	1,54	1,43	1,52	1,67	1,04	0,59	0,69	0,62
8	1,57	1,44	1,54	1,72	1,02	0,58	0,84	0,59
9	1,62	1,47	1,58	1,76	1,27	0,59	0,95	0,58
10	1,83	1,46	1,63	1,81	1,42	0,67	0,98	0,80
11	1,92	1,48	1,68	1,88	1,65	0,60	0,91	0,83
12	2,02	1,51	1,58	1,96	1,72	0,56	1,05	2,22
13	2,11	1,54	1,63	2,05	1,76	0,60	1,01	3,56
14	2,49	1,56	1,64	2,55	1,79	0,56	0,99	3,64
15	2,35	1,61	1,68	2,26	1,83	0,53	1,05	3,77
16	2,70	1,63	1,72	2,39	1,97	0,57	1,12	2,89
17	2,69	1,69	1,56	2,56	2,14	0,54	1,08	4,12
18	2,96	1,77	1,61	2,65	2,08	0,61	0,98	3,60
19	3,82	1,80	1,78	2,96	2,00	0,51	1,16	3,89
20	4,04	1,86	1,86	3,35	2,12	0,52	1,22	4,11

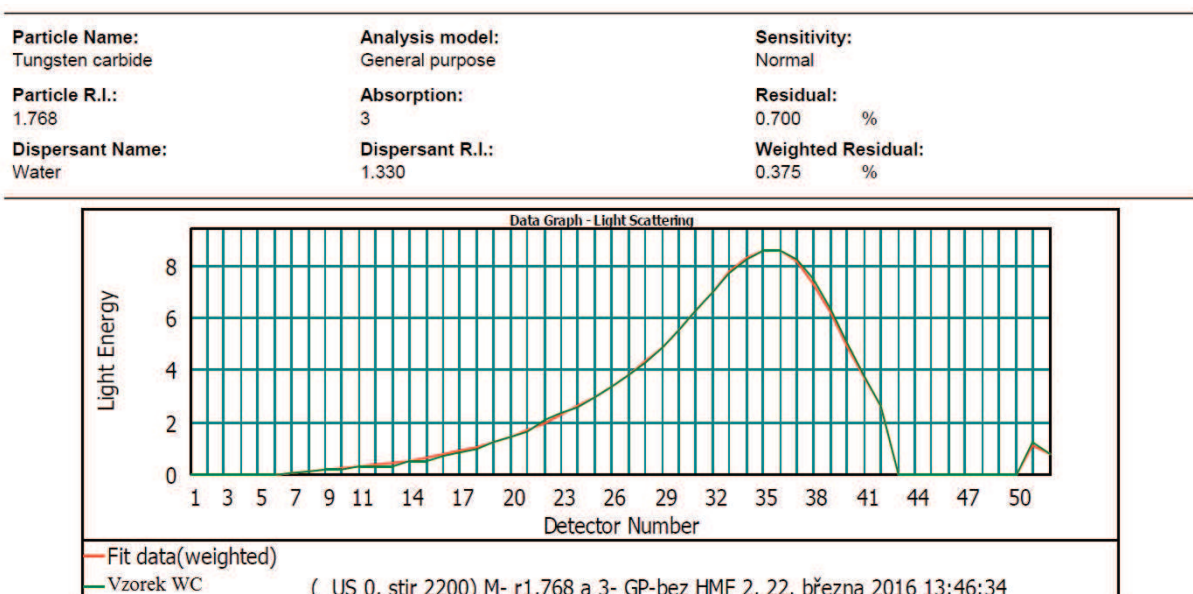


Obr 5.4 Trendy hodnot weighted residual pro zvolené RI.

Z obr. 5.4 je zřejmé, že jediné hodnota RI 1,768 vykazuje stabilně hodnotu weighted residual pod hodnotou 1 %. Pro srovnání je na obr. 5.5 FIT křivka pro RI 1,0 a na obr. 5.6 FIT křivka pro RI 1,768. Na obr. 5.5 jsou patrné v levé části odchylky od předpokládaných hodnot, na detektorech v této oblasti se typicky objevuje nesoulad v případě chybně zvoleného RI. Na obr. 5.6 pro RI 1,768 je patrná výrazně větší shoda teorie a naměřených hodnot. Vhodná hodnota RI je tedy dle výsledků testů 1,768. Což je ve shodě s dalšími zdroji, např. viz [19].



Obr. 5.5 FIT křivka pro RI 1,0.



Obr. 5.6 FIT křivka pro RI 1,768.

### 5.2.2 Variace absorpce

Druhá fáze byla zaměřena na variace absorpce při konstantní hodnotě RI. Hodnota RI byla zvolena dle výsledku testu z kapitoly 5.2.1., tedy 1,768

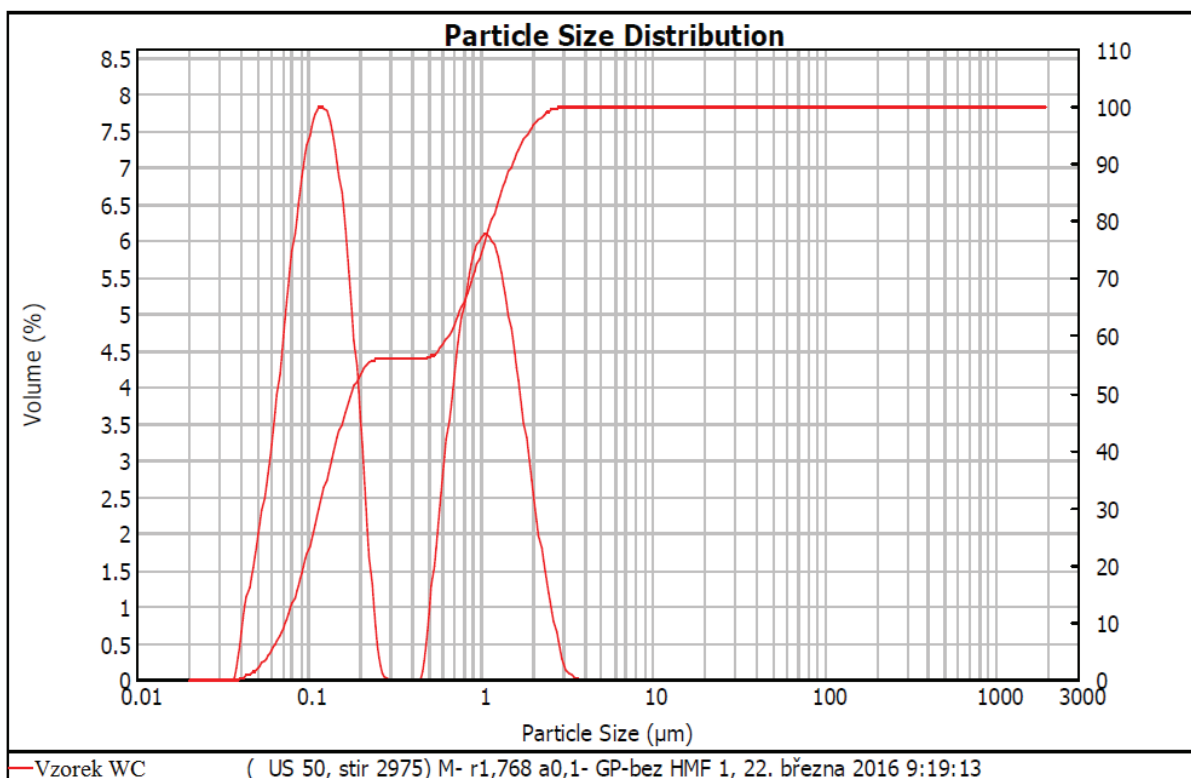
Výsledky kvantilů pro čtyři zvolené hodnoty absorpce (0,1; 1,0; 3,0; 4,0) jsou shrnuty v tabulce 5.3, grafické zpracování srovnání jednotlivých kvantilů je na obr. 5.9, obr. 5.10 a obr. 5.11.

*Tabulka 5.3 Hodnoty kvantilů při zvolených absorpcích, RI 1,768, rychlosti míchání 2975 ot/min a ultrazvuku o intenzitě 50 %.*

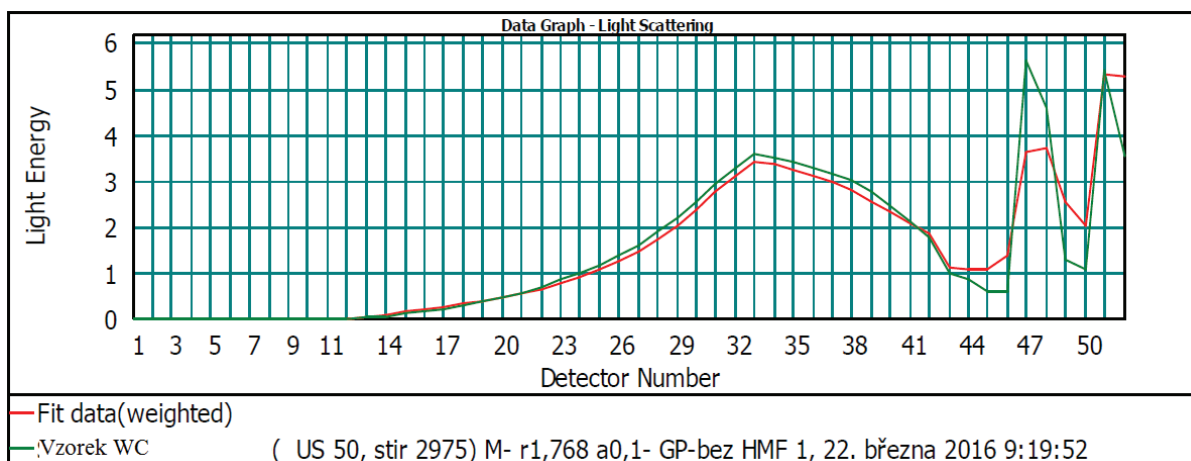
Nasnímané křivky distribuce	míchadlo 2975 ot/min + US 50 %											
	d (0,1)				d (0,5)				d (0,9)			
	A 0,1	A 1,0	A 3	A 4	A 0,1	A 1,0	A 3	A 4	A 0,1	A 1,0	A 3	A 4
1	0,074	0,486	0,497	0,489	0,179	0,920	0,923	0,868	1,537	1,693	1,657	1,517
2	0,075	0,396	0,474	0,450	0,151	0,848	0,860	0,809	1,343	1,587	1,540	1,425
3	0,075	0,370	0,450	0,408	0,147	0,805	0,821	0,774	1,189	1,476	1,471	1,416
4	0,075	0,318	0,431	0,378	0,145	0,772	0,795	0,750	1,144	1,446	1,430	1,396
5	0,074	0,283	0,408	0,389	0,145	0,765	0,775	0,756	1,153	1,492	1,436	1,425
6	0,072	0,272	0,383	0,365	0,159	0,756	0,761	0,750	1,362	1,492	1,468	1,477
7	0,073	0,270	0,384	0,376	0,202	0,754	0,763	0,760	1,494	1,514	1,478	1,481
8	0,076	0,282	0,384	0,349	0,309	0,766	0,762	0,750	1,624	1,556	1,484	1,554
9	0,076	0,260	0,380	0,371	0,308	0,753	0,759	0,762	1,663	1,635	1,495	1,511
10	0,076	0,314	0,374	0,353	0,305	0,769	0,759	0,757	1,693	1,781	1,482	1,600
11	0,073	0,293	0,372	0,377	0,156	0,776	0,760	0,754	1,442	1,753	1,501	1,460
12	0,076	0,311	0,370	0,375	0,302	0,776	0,762	0,755	1,774	1,882	1,520	1,480
13	0,076	0,276	0,368	0,376	0,303	0,768	0,763	0,757	1,831	1,930	1,543	1,493
14	0,076	0,280	0,366	0,375	0,301	0,772	0,765	0,759	1,932	1,993	1,564	1,514
15		0,317	0,363	0,374		0,785	0,767	0,760		2,107	1,594	1,526
16		0,285	0,362	0,372		0,780	0,770	0,763		2,168	1,620	1,550
17		0,277	0,364	0,371		0,781	0,778	0,765		2,275	1,679	1,574
18		0,294	0,365	0,370		0,782	0,787	0,768		2,363	1,757	1,600
19		0,307	0,365	0,369		0,786	0,791	0,770		2,528	1,792	1,626
20		0,331	0,364	0,368		0,803	0,795	0,771		2,761	1,844	1,641

U analýzy s hodnotou absorpce 0,1 bylo měření ukončeno dříve, hrubá chyba optického modelu byla zřejmá na první pohled – viz obr. 5.7.

Jak je patrné z obr. 5.8, FIT křivka vykazovala nesoulad v pravé části. Rozpor na těchto detektorech je typický pro chybně zvolenou hodnotu absorpce.

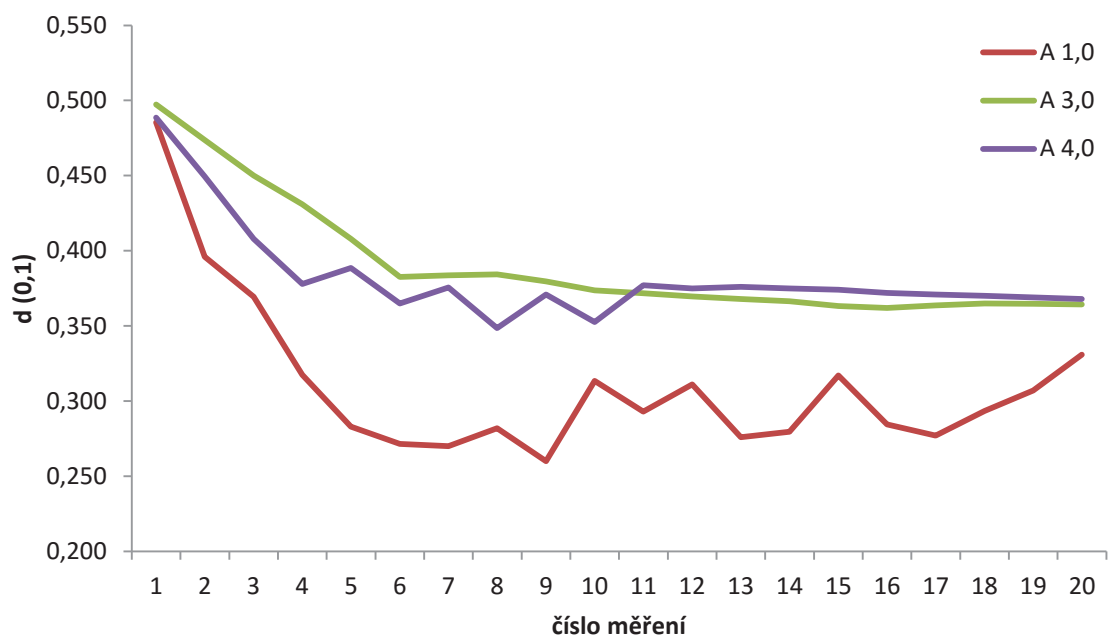


Obr. 5.7 Atypická křivka s odděleným vrcholem v jemnější oblasti, typický ukazatel chybně zvoleného optického modelu.

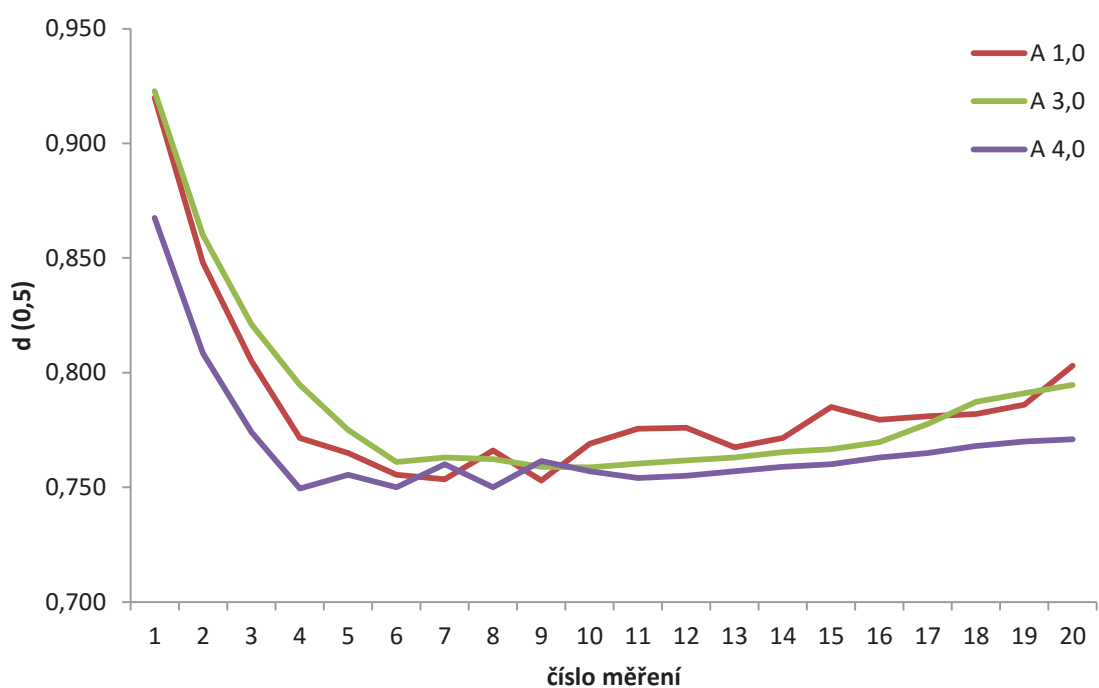


Obr. 5.8 Potvrzení chybné volby hodnoty absorpce 0,1, typický nesoulad na detektorech 44 a výše.

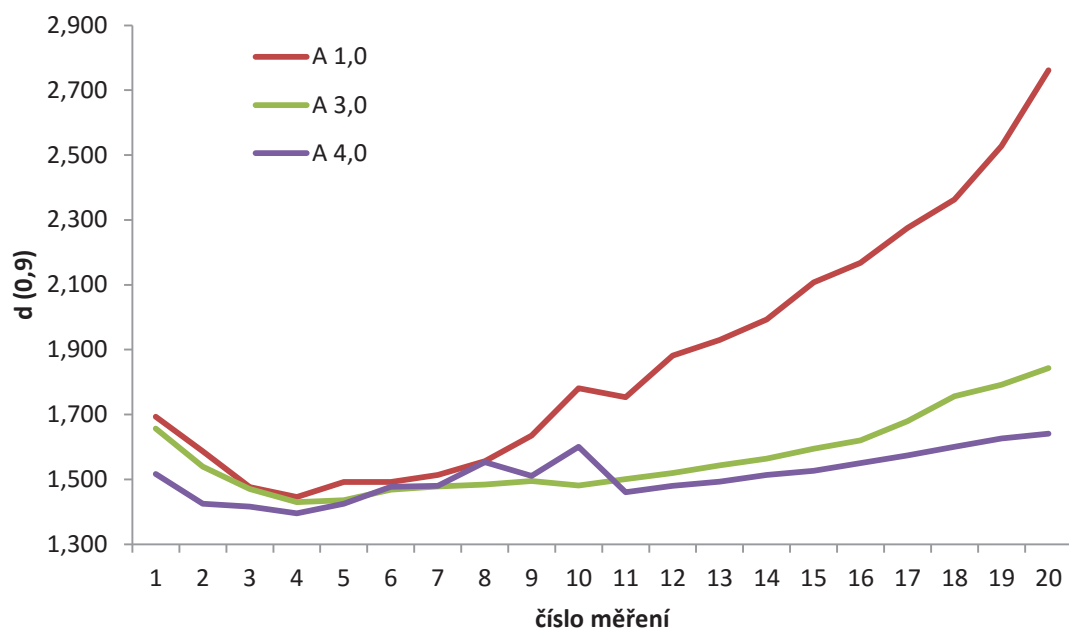




Obr. 5.9 Srovnání spodních decilů pro zvolené hodnoty absorpce.

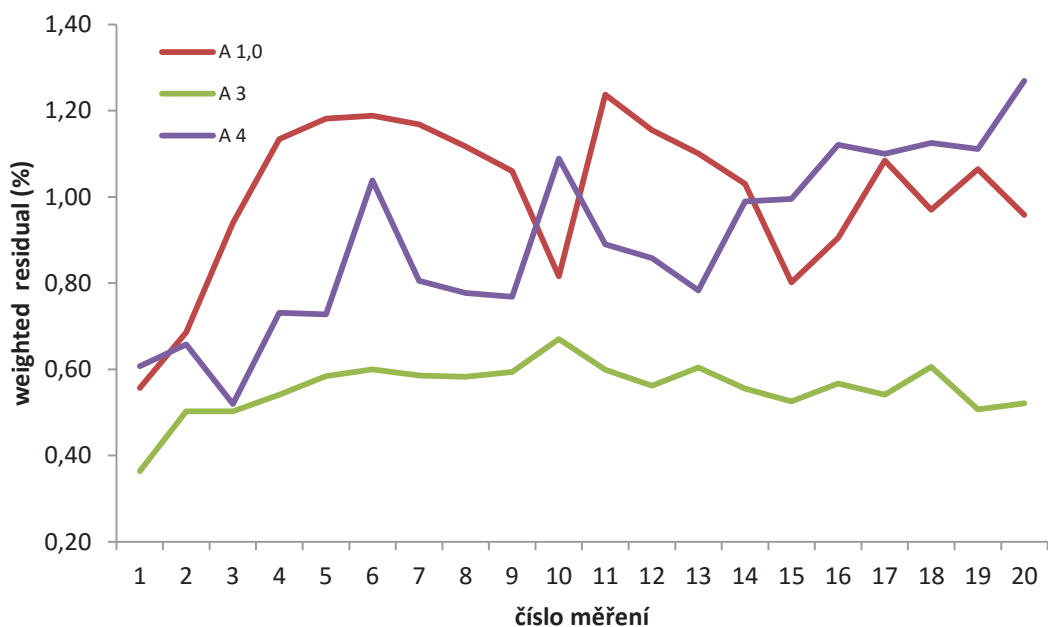


Obr. 5.10 Srovnání mediánů pro zvolené hodnoty absorpce.



Obr. 5.11 Srovnání horních decilů pro zvolené hodnoty absorpce.

V tabulce 5.4 jsou uvedeny hodnoty weighted residual pro zvolené absorpce. Na obr. 5.12 jsou tyto hodnoty znázorněny graficky. Hrubě odchýlené hodnoty pro absorpci 0,1 nebyly brány v potaz. Jak je patrné, nejlepší shodu mezi teoretickým modelem a reálným měřením vykazuje hodnota absorpce 3,0.



Obr. 5.12 Trendy hodnot weighted residual pro zvolené absorpce.

### 5.3 Vliv rychlosti míchadla v disperzní jednotce

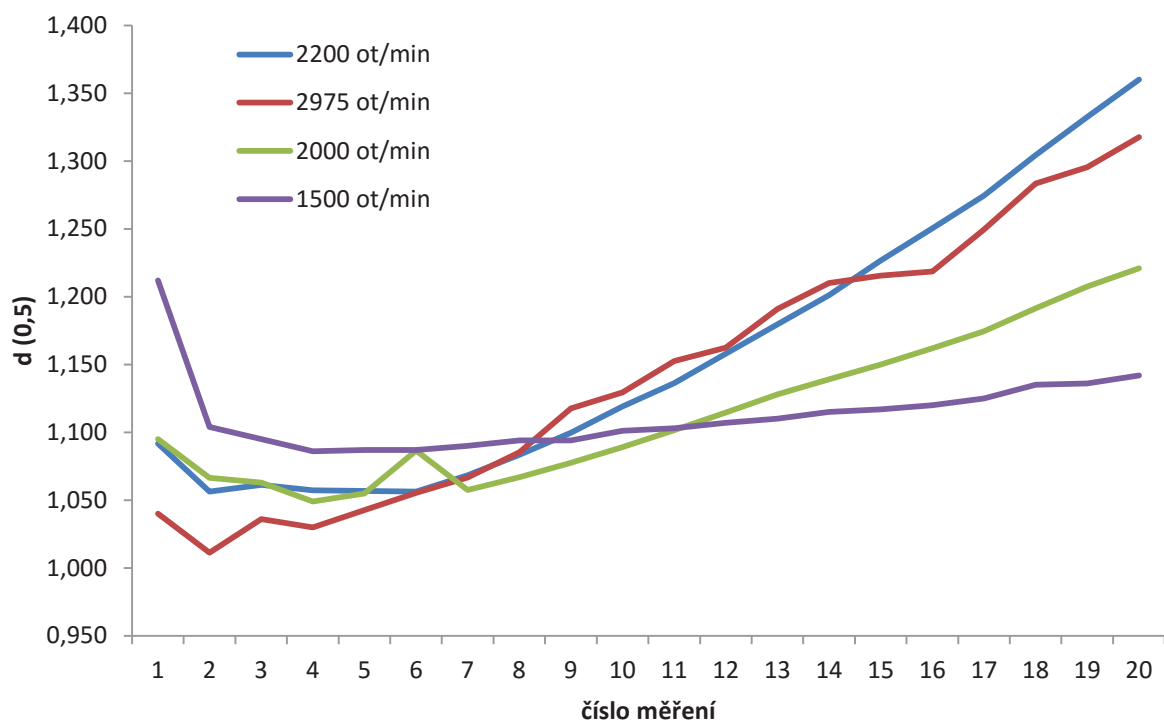
Intenzita míchání má vliv na správnou distribuci částic do měřicí cely, kdy příliš nízké otáčky mohou způsobit nedostatečnou pohyblivost těžších a rozměrnějších částic. Aplikace vyšší intenzity míchání může rovněž vést ke zkreslení výsledku díky bublinám, které jsou strhávány rychle se otáčejícím míchadlem do disperzního činidla z okolní atmosféry.

V dalším kroku byl testován vliv intenzity míchání na distribuci velikosti částic za současného působení ultrazvuku o intenzitě 50 % a následně bez užití ultrazvuku. Byly sledovány hodnoty kvantilů a zastínění. Nastavená hodnota RI byla 1,768 a absorpce 3,0.

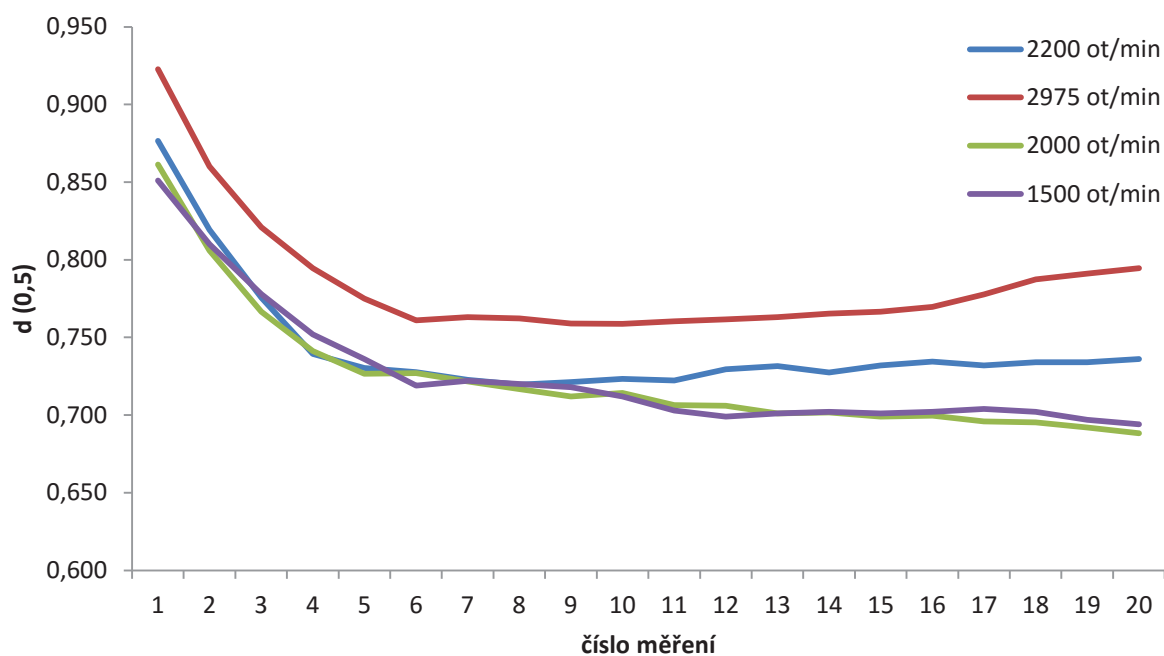
Výsledné hodnoty mediánu jsou uvedeny v tabulce 5.4, grafické zobrazení je patrné na obr. 5.13 a obr. 5.14. Hodnoty spodních decilů jsou v tabulce 5.5 a na obr. 5.15 a obr. 5.16. Získané výsledky horních decilů jsou v tabulce 5.6 a na obr. 5.17 a obr. 5.18.

*Tabulka 5.4 Hodnoty mediánu pro různé hodnoty intenzity míchání a různé intenzity ultrazvuku.*

Nasnímané křivky distribuce	d (0,5)							
	US 0 %				US 50 %			
	rychlost míchadla (ot/min)				rychlost míchadla (ot/min)			
	1500	2000	2200	2975	1500	2000	2200	2975
1	1,212	1,095	1,092	1,040	0,851	0,861	0,877	0,923
2	1,104	1,067	1,056	1,011	0,810	0,806	0,819	0,860
3	1,095	1,063	1,061	1,036	0,778	0,767	0,776	0,821
4	1,086	1,049	1,057	1,030	0,752	0,741	0,739	0,795
5	1,087	1,055	1,057	1,043	0,736	0,727	0,730	0,775
6	1,087	1,087	1,056	1,055	0,719	0,727	0,728	0,761
7	1,090	1,058	1,068	1,067	0,722	0,722	0,723	0,763
8	1,094	1,067	1,083	1,085	0,720	0,717	0,720	0,762
9	1,094	1,078	1,100	1,118	0,718	0,712	0,721	0,759
10	1,101	1,089	1,119	1,130	0,712	0,714	0,723	0,759
11	1,103	1,102	1,136	1,153	0,703	0,706	0,722	0,760
12	1,107	1,115	1,158	1,163	0,699	0,706	0,730	0,762
13	1,110	1,128	1,180	1,191	0,701	0,701	0,732	0,763
14	1,115	1,139	1,201	1,210	0,702	0,702	0,728	0,765
15	1,117	1,150	1,227	1,216	0,701	0,699	0,732	0,767
16	1,120	1,162	1,250	1,219	0,702	0,700	0,735	0,770
17	1,125	1,175	1,274	1,250	0,704	0,696	0,732	0,778
18	1,135	1,192	1,304	1,284	0,702	0,695	0,734	0,787
19	1,136	1,208	1,332	1,296	0,697	0,692	0,734	0,791
20	1,142	1,221	1,360	1,318	0,694	0,688	0,736	0,795



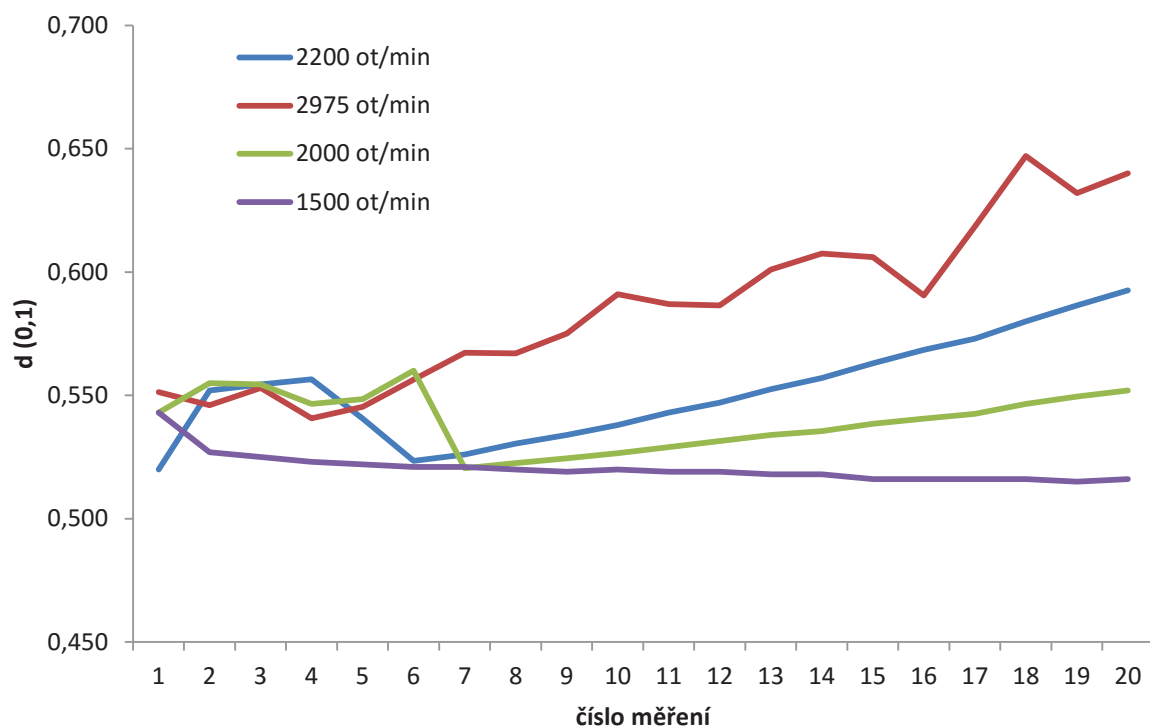
Obr. 5.13 Srovnání mediánu pro různou rychlost míchání při intenzitě ultrazvuku 0 %.



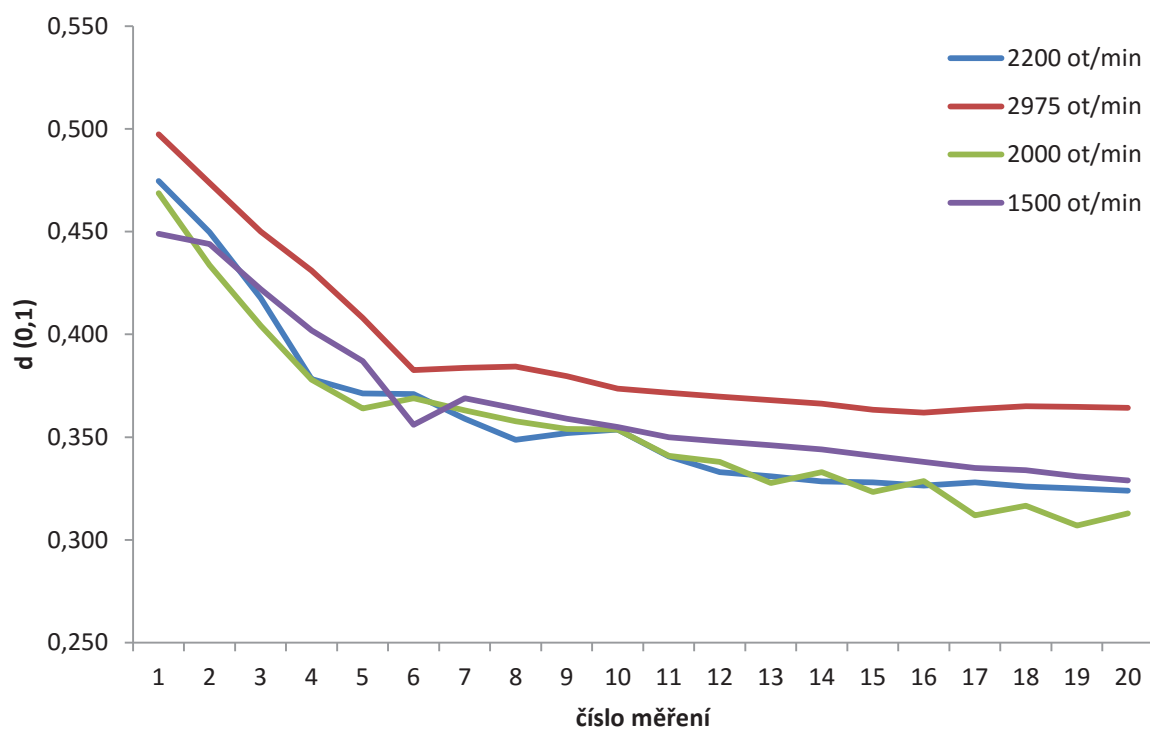
Obr. 5.14 Srovnání mediánu pro různou rychlost míchání při intenzitě ultrazvuku 50 %.

*Tabulka 5.5 Hodnoty spodního decilu pro různé hodnoty intenzity míchání a různé intenzity ultrazvuku.*

Nasnímané křivky distribuce	d (0,1)							
	US 0 %				US 50 %			
	rychlost míchadla (ot/min)				rychlost míchadla (ot/min)			
	1500	2000	2200	2975	1500	2000	2200	2975
1	0,543	0,543	0,520	0,551	0,449	0,469	0,475	0,497
2	0,527	0,555	0,552	0,546	0,444	0,434	0,450	0,474
3	0,525	0,555	0,555	0,553	0,422	0,404	0,418	0,450
4	0,523	0,547	0,557	0,541	0,402	0,378	0,378	0,431
5	0,522	0,549	0,541	0,545	0,387	0,364	0,371	0,408
6	0,521	0,560	0,524	0,556	0,356	0,369	0,371	0,383
7	0,521	0,521	0,526	0,567	0,369	0,363	0,359	0,384
8	0,520	0,523	0,531	0,567	0,364	0,358	0,349	0,384
9	0,519	0,525	0,534	0,575	0,359	0,354	0,352	0,380
10	0,520	0,527	0,538	0,591	0,355	0,354	0,354	0,374
11	0,519	0,529	0,543	0,587	0,350	0,341	0,341	0,372
12	0,519	0,532	0,547	0,587	0,348	0,338	0,333	0,370
13	0,518	0,534	0,553	0,601	0,346	0,328	0,331	0,368
14	0,518	0,536	0,557	0,608	0,344	0,333	0,329	0,366
15	0,516	0,539	0,563	0,606	0,341	0,323	0,328	0,363
16	0,516	0,541	0,569	0,591	0,338	0,329	0,327	0,362
17	0,516	0,543	0,573	0,619	0,335	0,312	0,328	0,364
18	0,516	0,547	0,580	0,647	0,334	0,317	0,326	0,365
19	0,515	0,550	0,587	0,632	0,331	0,307	0,325	0,365
20	0,516	0,552	0,593	0,640	0,329	0,313	0,324	0,364



Obr. 5.15 Srovnání spodního decilu pro různou rychlost míchání při intenzitě ultrazvuku 0 %.

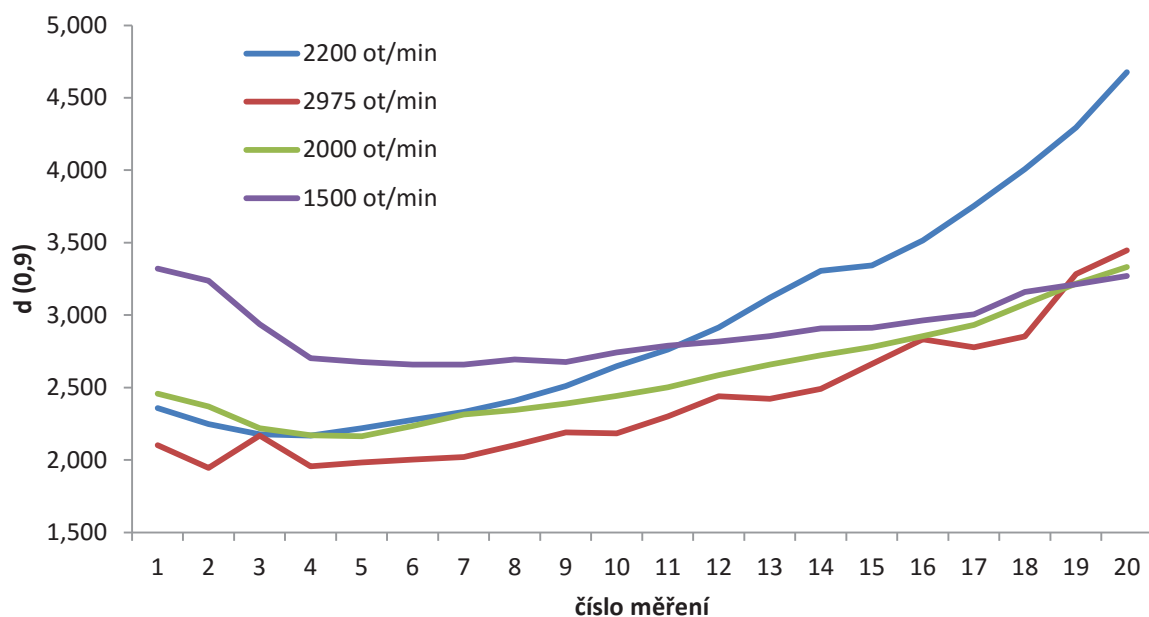


Obr. 5.16 Srovnání spodního decilu pro různou rychlost míchání při intenzitě ultrazvuku 50 %.

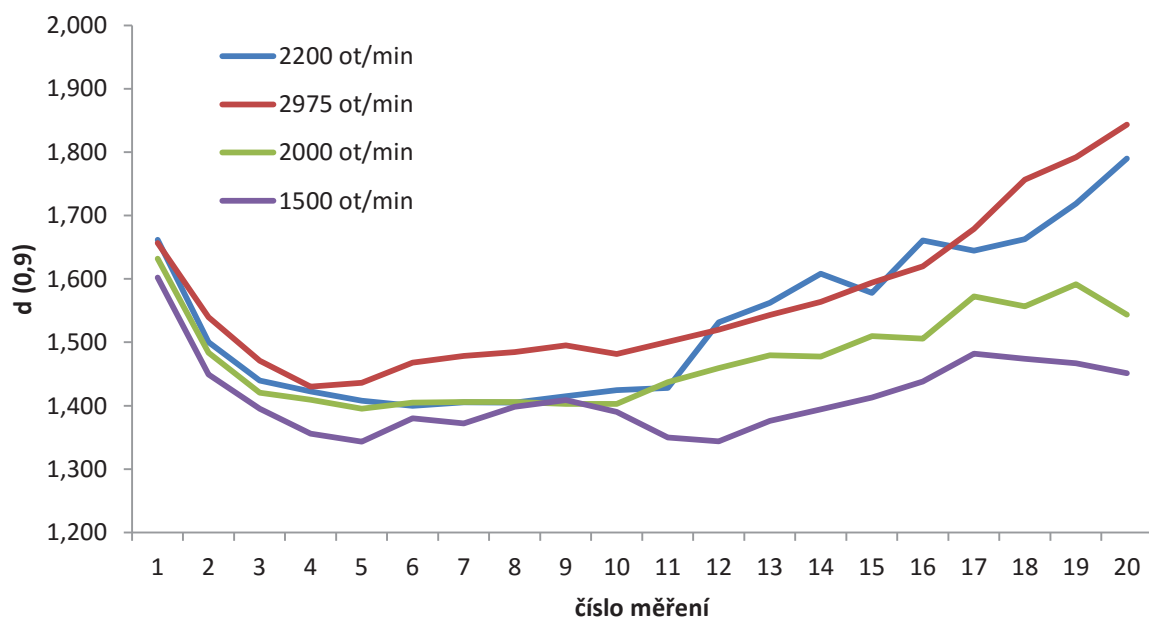


*Tabulka 5.6 Hodnoty horního decilu pro různé hodnoty intenzity míchání a různé intenzity ultrazvuku.*

Nasnímané křivky distribuce	d (0,9)							
	US 0 %				US 50 %			
	rychlost míchadla (ot/min)				rychlost míchadla (ot/min)			
	1500	2000	2200	2975	1500	2000	2200	2975
1	3,320	2,458	2,359	2,103	1,602	1,632	1,662	1,657
2	3,237	2,369	2,249	1,946	1,449	1,483	1,500	1,540
3	2,937	2,220	2,178	2,169	1,395	1,421	1,440	1,471
4	2,704	2,171	2,169	1,956	1,356	1,409	1,422	1,430
5	2,677	2,165	2,220	1,983	1,343	1,395	1,408	1,436
6	2,658	2,234	2,277	2,002	1,380	1,405	1,400	1,468
7	2,659	2,314	2,332	2,021	1,372	1,406	1,405	1,478
8	2,693	2,346	2,409	2,102	1,398	1,406	1,405	1,484
9	2,677	2,390	2,510	2,191	1,409	1,403	1,415	1,495
10	2,742	2,442	2,648	2,185	1,390	1,403	1,424	1,482
11	2,788	2,502	2,763	2,301	1,350	1,437	1,428	1,501
12	2,818	2,587	2,914	2,441	1,344	1,459	1,531	1,520
13	2,856	2,659	3,120	2,423	1,376	1,480	1,562	1,543
14	2,908	2,723	3,306	2,491	1,394	1,478	1,608	1,564
15	2,913	2,780	3,343	2,663	1,413	1,510	1,578	1,594
16	2,963	2,855	3,515	2,833	1,438	1,506	1,661	1,620
17	3,006	2,933	3,754	2,778	1,482	1,572	1,645	1,679
18	3,161	3,075	4,008	2,852	1,474	1,557	1,663	1,757
19	3,212	3,218	4,294	3,283	1,467	1,591	1,719	1,792
20	3,270	3,332	4,677	3,446	1,451	1,543	1,790	1,844



Obr. 5.17 Srovnání horního decilu pro různou rychlost míchání při intenzitě ultrazvuku 0 %.



Obr. 5.18 Srovnání horního decilu pro různou rychlost míchání při intenzitě ultrazvuku 50 %.

Submikronový WC prášek má sklon k intenzivní aglomeraci, jak je patrné z testu různých intenzit míchání. Není-li aplikován i ultrazvuk, dosahuje nárůst aglomerátů, doprovázený postupným zvyšováním hodnoty kvantilů a poklesem zastínění, značné úrovně.

Samotné míchání není dostatečné k rozrušení aglomerátů, což je patrné jak z grafů výše prezentovaných (obr. 5.13 až obr. 5.18), tak z vyšších hodnot kvantilů (viz tabulky 5.4 až 5.6), než u měření provedeného v součinnosti s ultrazvukem. Aplikace ultrazvuku je tedy nezbytná k lepšímu rozrušení aglomerovaného materiálu.

Jak je patrné ze srovnání hodnot kvantilů u měření s a bez užití ultrazvuku, rychlost míchání 2200, 2000, 1500 ot/min dosahují nižších výsledků kvantilů než vyšší hodnota míchání, 2975 ot/min, obzvláště při aplikaci sonifikace. Tento fakt může být zapříčiněn tím, že při nižších otáčkách je materiál pomaleji vyháněn z disperzní jednotky a následkem toho je déle vystaven působení ultrazvuku. Ovšem je třeba zvážit i variantu, kdy díky nízké intenzitě míchání nejsou hrubější aglomeráty unášeny z dispergační jednotky a zůstávají na jejím dně, místo aby byly měřeny v cele. Pro posouzení tohoto efektu může posloužit srovnání trendu kvantilů a zastínění.

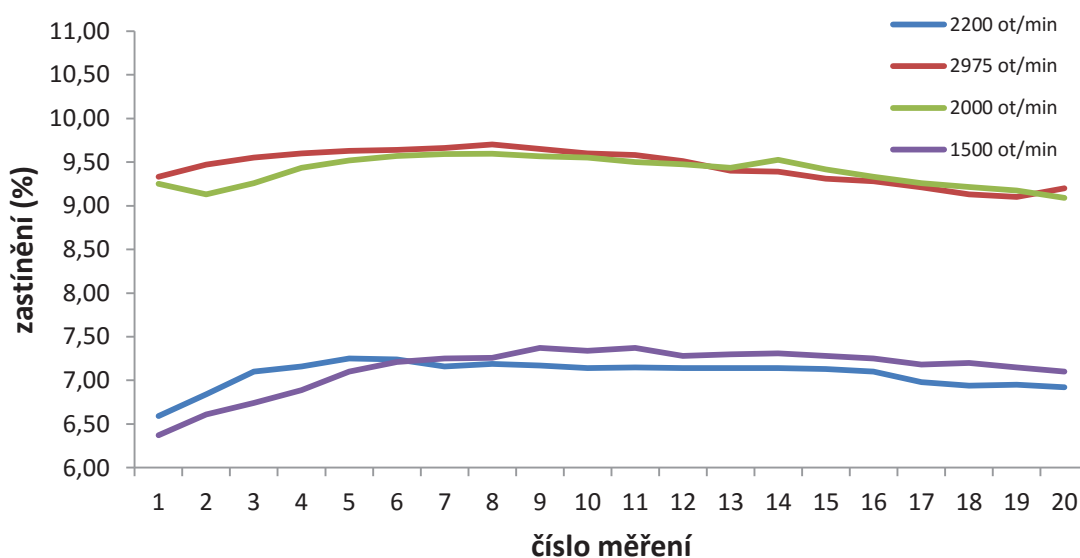
V tabulce 5.7 jsou shrnuty hodnoty mediánů, horních decilů a úrovně zastínění pro porovnávané rychlosti míchání. Na obr. 5.19 jsou trendy zastínění pro dané hodnoty mediánů. Zastínění vykazuje velmi podobný trend u všech čtyř rychlostí míchání. Ovšem při srovnání s trendem mediánů, viz obr. 5.14 a horních decilů, viz obr. 5.18, je patrný jistý nesoulad. Zatímco u všech čtyř trendů zastínění je v později změřených křivkách patrný pokles hodnoty, spojený běžně s aglomerací a tedy snížením počtu částic, v hodnotách mediánů a horních decilů se trendy liší. Při rychlostech míchání 2975 ot/min hodnoty kvantilů vzrůstají, při 2200 ot/min mírně vzrůstají, až stagnují, při 2000 ot/min a 1500 ot/min ovšem vykazují klesající trend, což by mělo být spojeno s disperzí aglomerátů na jemnější částice. V tom případě by ovšem mělo zastínění naopak vzrůstat. Tento pozorovaný nesoulad by mohl tedy indikovat právě shromažďování těžších částic, resp. aglomerátů, v prostoru disperzní jednotky, místo aby se dostaly do prostoru cely a byly detekovány. Z toho důvodu by bylo vhodné pominout varianty nižších otáček a dále rozhodnout mezi hodnotou 2200 ot/min a 2975 ot/min.

Při otáčkách 2975 ot/min byl pozorován, i přes aplikaci ultrazvuku, zvýšený, ovšem nepravidelný výskyt hrubých podílů nad 100  $\mu\text{m}$ . Takové chování je typické pro výskyt bublinek vzduchu, strhávaných příliš intenzivní rychlostí míchadla. Také úroveň deaglomerace, viz hodnoty kvantilů např. v tabulce 5.5, byla slabší než při aplikaci rychlosti míchadla o hodnotě 2200 ot/min.

Jako ideální pro další použití se tedy jeví nastavení rychlosti míchadla 2200 ot/min.

Tabulka 5.7 Hodnoty mediánů, horních decilů a zastínění u porovnávaných rychlostí míchání při ultrazvuku o intenzitě 50 %.

US 50 %											
1500			2000			2200			2975		
d (0,5)	d (0,9)	zastínění	d (0,5)	d (0,9)	zastínění	d (0,5)	d (0,9)	zastínění	d (0,5)	d (0,9)	zastínění
0,851	1,602	6,37	0,861	1,632	9,25	0,884	1,662	6,59	0,923	1,657	9,33
0,810	1,449	6,61	0,806	1,483	9,13	0,825	1,500	6,84	0,860	1,540	9,47
0,778	1,395	6,74	0,767	1,421	9,26	0,782	1,440	7,10	0,821	1,471	9,55
0,752	1,356	6,89	0,741	1,409	9,44	0,750	1,422	7,16	0,795	1,430	9,6
0,736	1,343	7,10	0,727	1,395	9,52	0,739	1,408	7,25	0,775	1,436	9,63
0,719	1,380	7,21	0,727	1,405	9,57	0,733	1,400	7,24	0,761	1,468	9,64
0,722	1,372	7,25	0,722	1,406	9,59	0,727	1,405	7,16	0,763	1,478	9,66
0,720	1,398	7,26	0,717	1,406	9,60	0,723	1,405	7,19	0,762	1,484	9,7
0,718	1,409	7,37	0,712	1,403	9,57	0,724	1,415	7,17	0,759	1,495	9,65
0,712	1,390	7,34	0,714	1,403	9,55	0,724	1,424	7,14	0,759	1,482	9,6
0,703	1,350	7,37	0,706	1,437	9,50	0,723	1,428	7,90	0,760	1,501	9,58
0,699	1,344	7,28	0,706	1,459	9,48	0,727	1,531	7,14	0,762	1,520	9,51
0,701	1,376	7,30	0,701	1,480	9,44	0,728	1,562	7,14	0,763	1,543	9,4
0,702	1,394	7,37	0,702	1,478	9,53	0,726	1,608	7,14	0,765	1,564	9,39
0,701	1,413	7,41	0,699	1,510	9,42	0,730	1,578	7,50	0,767	1,594	9,31
0,702	1,438	7,50	0,700	1,506	9,33	0,732	1,661	7,10	0,770	1,620	9,28
0,704	1,482	7,58	0,696	1,572	9,26	0,725	1,645	6,98	0,778	1,679	9,21
0,702	1,474	7,49	0,695	1,557	9,22	0,726	1,663	6,94	0,787	1,757	9,13
0,697	1,467	7,48	0,692	1,591	9,18	0,725	1,719	6,95	0,791	1,792	9,1
0,694	1,451	7,43	0,688	1,543	9,09	0,729	1,790	6,92	0,795	1,844	9,2



Obr. 5.19 Trendy úrovně zastínění pro čtyři testované rychlosti míchání.

## 5.4 Vlivy ultrazvuku a smáčedla

V této fázi hledání vhodné metodiky byl zkoumán vliv ultrazvuku v disperzní jednotce, smáčedla HMF a jejich kombinace. Také byla testována možnost externí deaglomerizace vzorku před samotným měřením v ultrazvukové lázni Bandelin Sonorex RK 31 o frekvenci 35kHz.

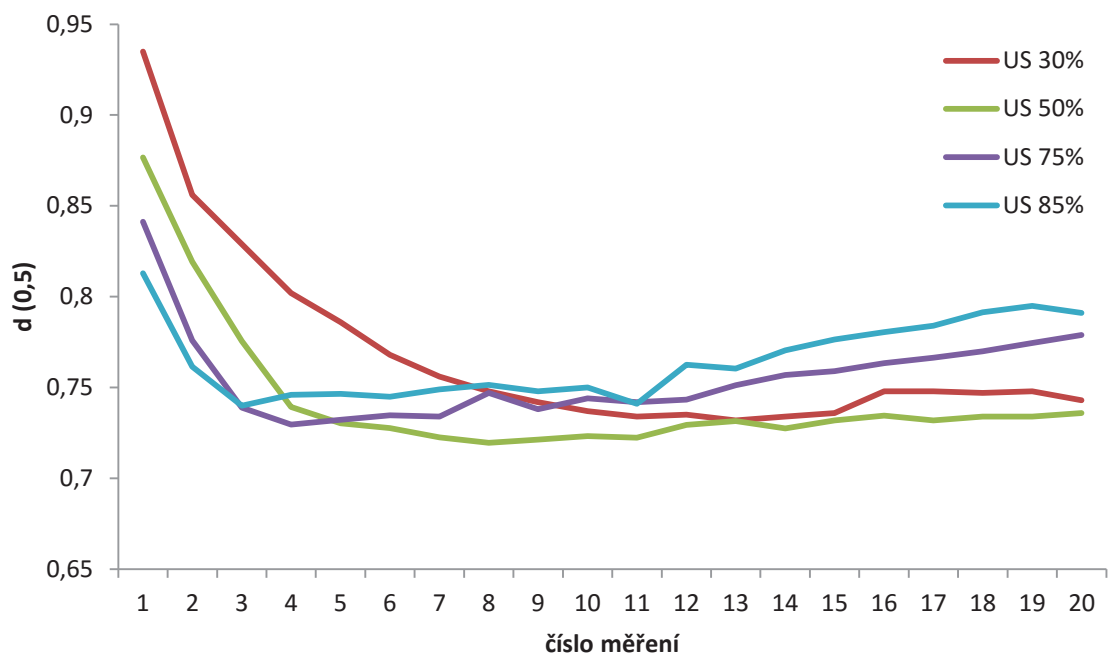
### 5.4.1 Vliv ultrazvuku v disperzní jednotce

Zvolený submikronový WC materiál byl podroben testu vlivu různé intenzity ultrazvuku na jeho deaglomerizaci, zbývající nastavení byla odvozena z výsledků zkoumání, rozebraných v předchozích kapitolách. Optický model byl následující: RI = 1,768 a absorpce = 3,0. Rychlost míchadla byla 2200 ot/min.

V tabulce 5.8 jsou shrnuty výsledky mediánů pro různé intenzity ultrazvuku. Na obr. 5.20 jsou tyto hodnoty zobrazeny v grafu, přičemž hodnoty pro intenzitu ultrazvuku 0 % nebyly v grafu znázorněny z důvodu jejich značné odlehlosti od zbylých výsledků.

*Tabulka 5.8 Hodnoty mediánů při různých intenzitách ultrazvuku.*

d (0,5)					
US (%):	0	30	50	75	85
Nasnímané křivky distribuce					
1	1,092	0,935	0,877	0,841	0,813
2	1,056	0,856	0,819	0,776	0,762
3	1,061	0,829	0,776	0,739	0,740
4	1,057	0,802	0,739	0,730	0,746
5	1,057	0,786	0,730	0,732	0,747
6	1,056	0,768	0,728	0,735	0,745
7	1,068	0,756	0,723	0,734	0,749
8	1,083	0,748	0,720	0,747	0,752
9	1,100	0,742	0,721	0,738	0,748
10	1,119	0,737	0,723	0,744	0,750
11	1,136	0,734	0,722	0,742	0,741
12	1,158	0,735	0,730	0,743	0,763
13	1,180	0,732	0,732	0,751	0,761
14	1,201	0,734	0,728	0,757	0,771
15	1,227	0,736	0,732	0,759	0,777
16	1,250	0,748	0,735	0,764	0,781
17	1,274	0,748	0,732	0,767	0,784
18	1,304	0,747	0,734	0,770	0,792
19	1,332	0,748	0,734	0,775	0,795
20	1,360	0,743	0,736	0,779	0,791



Obr. 5.20 Trendy mediánů při různých intenzitách ultrazvuku v disperzní jednotce.

Jak je patrné z daných výsledků, nejrychlejší a nejstabilnější trend v hodnotách mediánů vykazuje intenzita ultrazvuku 50 %.

Při 75 % a 85 % se projevuje efekt opětovné aglomerace pod vlivem dlouhodobější expozice ultrazvukem o příliš vysoké energii.

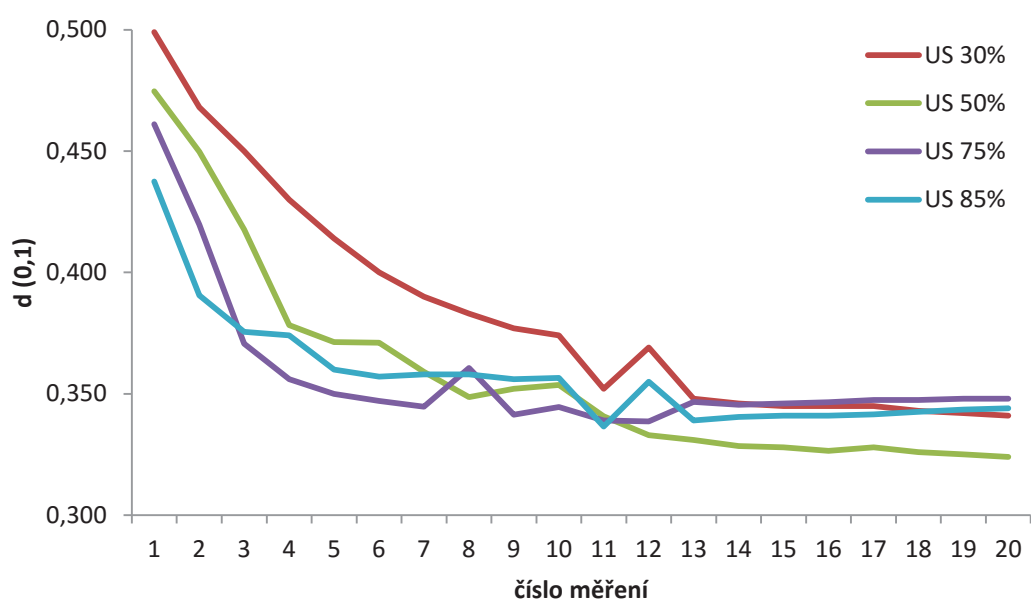
Ultrazvuk o intenzitě 30 % se hodnotami mediánu i stabilitou blíží ultrazvuku 50 %, ale za delší časový úsek.

Výsledky spodních decilů jsou shrnuty v tabulce 5.9, na obr. 5.21 jsou vyneseny tyto kvantily do grafu.



Tabulka 5.9 Hodnoty spodních decilů při různých intenzitách ultrazvuku.

US (%): Nasnímané křivky distribuce	d (0,1)				
	0	30	50	75	85
1	0,520	0,499	0,475	0,461	0,438
2	0,552	0,468	0,450	0,420	0,391
3	0,555	0,450	0,418	0,371	0,376
4	0,557	0,430	0,378	0,356	0,374
5	0,541	0,414	0,371	0,350	0,360
6	0,524	0,400	0,371	0,347	0,357
7	0,526	0,390	0,359	0,345	0,358
8	0,531	0,383	0,349	0,361	0,358
9	0,534	0,377	0,352	0,341	0,356
10	0,538	0,374	0,354	0,345	0,357
11	0,543	0,352	0,341	0,339	0,337
12	0,547	0,369	0,333	0,339	0,355
13	0,553	0,348	0,331	0,347	0,339
14	0,557	0,346	0,329	0,346	0,341
15	0,563	0,345	0,328	0,346	0,341
16	0,569	0,345	0,327	0,347	0,341
17	0,573	0,345	0,328	0,348	0,342
18	0,580	0,343	0,326	0,348	0,343
19	0,587	0,342	0,325	0,348	0,344
20	0,593	0,341	0,324	0,348	0,344

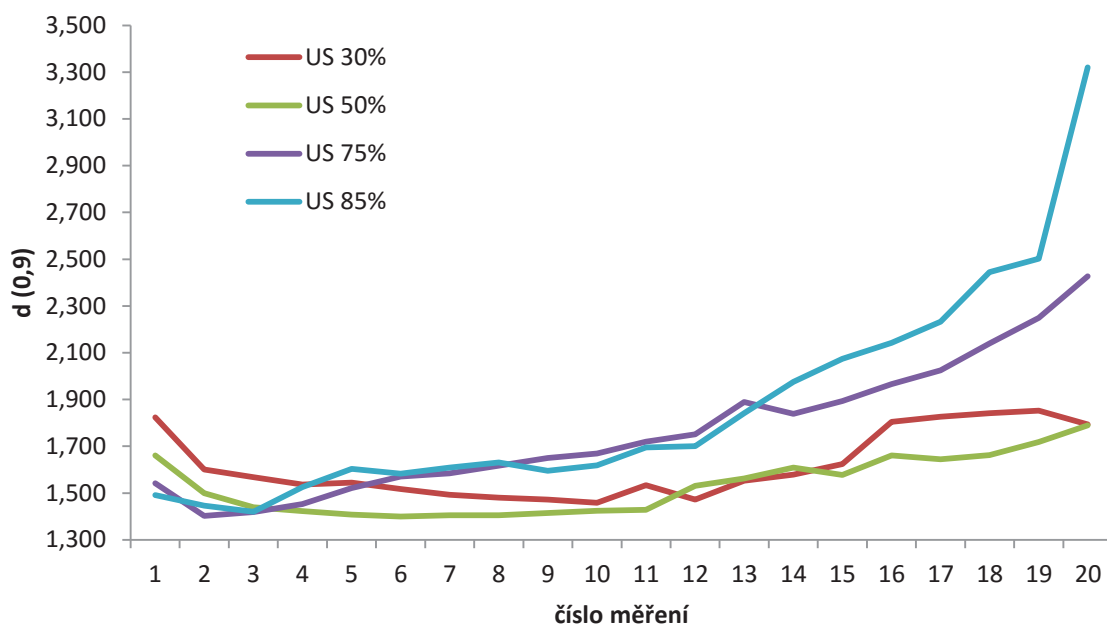


Obr. 5.21 Trendy spodních decilů při různých intenzitách ultrazvuku v disperzní jednotce.

V tabulce 5.10 jsou hodnoty horních decilů při zvolených intenzitách ultrazvuku a trend těchto hodnot je na obr. 5.22. Opět do grafického zpracování nebyly zahrnuty výsledky pro intenzitu ultrazvuku 0 % pro jejich evidentně špatnou deaglomeraci oproti aplikaci ultrazvuku.

*Tabulka 5.10 Hodnoty horních decilů při různých intenzitách ultrazvuku.*

<b>d (0,9)</b>					
<b>US (%):</b>	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>75</b>	<b>85</b>
<b>Nasnímané křivky distribuce</b>					
1	2,359	1,824	1,662	1,542	1,491
2	2,249	1,601	1,500	1,403	1,446
3	2,178	1,568	1,440	1,419	1,420
4	2,169	1,537	1,422	1,453	1,526
5	2,220	1,545	1,408	1,522	1,603
6	2,277	1,517	1,400	1,571	1,583
7	2,332	1,492	1,405	1,584	1,609
8	2,409	1,480	1,405	1,617	1,631
9	2,510	1,472	1,415	1,650	1,595
10	2,648	1,459	1,424	1,669	1,618
11	2,763	1,533	1,428	1,720	1,696
12	2,914	1,472	1,531	1,752	1,700
13	3,120	1,553	1,562	1,889	1,842
14	3,306	1,579	1,608	1,839	1,976
15	3,343	1,624	1,578	1,894	2,075
16	3,515	1,804	1,661	1,966	2,142
17	3,754	1,826	1,645	2,025	2,233
18	4,008	1,841	1,663	2,140	2,445
19	4,294	1,852	1,719	2,249	2,503
20	4,677	1,793	1,790	2,427	3,320



Obr. 5.22 Trendy horních decilů při různých intenzitách ultrazvuku v disperzní jednotce.

Jak je zřejmé z naměřených hodnot kvantilů a jejich trendů, jako nejideálnější se v případě užití ultrazvuku jeví intenzita 50 %. Při této intenzitě je materiál dostatečně aglomerizován a na rozdíl od vyšších intenzit ultrazvuku je v tomto případě sklon k opětovné aglomeraci slabší.

#### 5.4.2 Vliv kombinace smáčedla HMF a ultrazvuku v disperzní jednotce

Smáčedlo hexametafosforečnan sodný (HMF) slouží k usnadnění deaglomerace, ovšem příliš málo tohoto činidla nemá žádoucí efekt, příliš mnoho může způsobit zkreslení měření.

V této fázi bylo HMF (7 % roztok) přímo aplikováno do disperzní jednotky. Byla testována různá intenzita ultrazvuku (0, 50, 75 a 85 %) v kombinaci s různým množstvím HMF (0,5 ml a 1 ml) a byly sledovány trendy těchto měření.

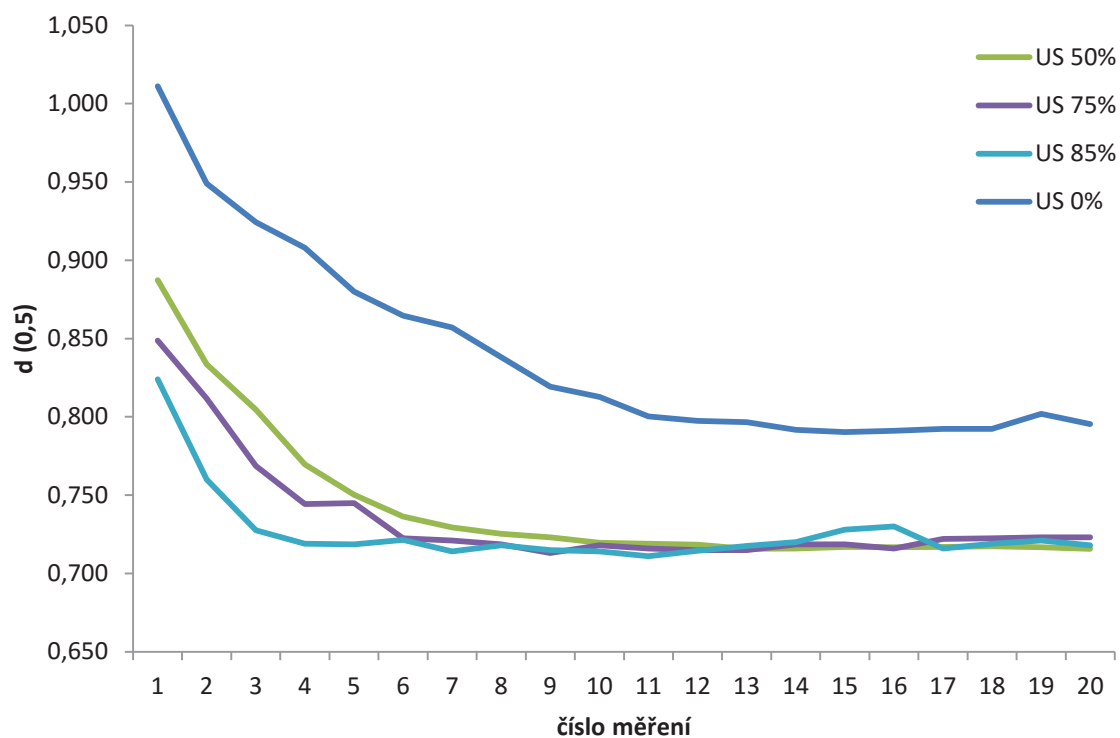
V tabulce 5.11 jsou uvedeny hodnoty mediánů pro různé intenzity ultrazvuku při aplikaci 0,5 a 1 ml HMF. Výsledky jsou graficky zpracovány na obr. 5.23 a obr. 5.24.

*Tabulka 5.11 Hodnoty mediánů ro různou intenzitu ultrazvuku při dávce 0,5 ml a 1 ml 7 % HMF do disperzní jednotky.*

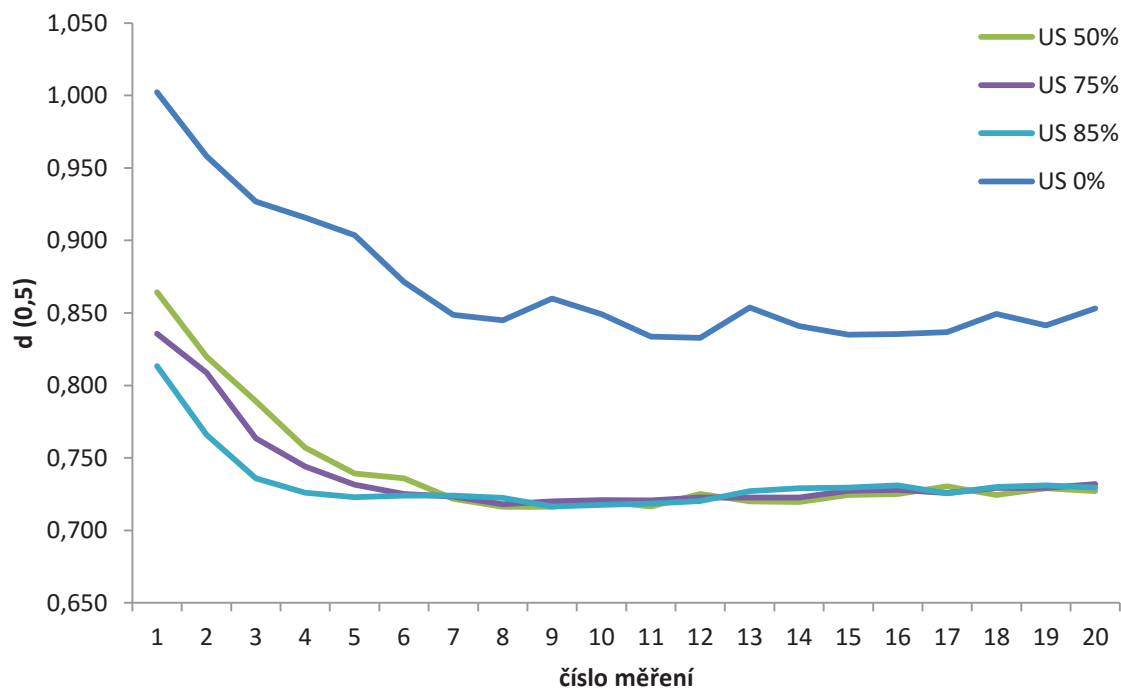
d (0,5)								
US (%):	0,5 ml 7 % HMF				1 ml 7 % HMF			
	0	50	75	85	0	50	75	85
Nasnímané křivky distribuce								
1	1,011	0,887	0,849	0,824	1,002	0,864	0,836	0,813
2	0,949	0,834	0,812	0,760	0,958	0,820	0,809	0,766
3	0,924	0,805	0,769	0,728	0,927	0,789	0,764	0,736
4	0,908	0,770	0,744	0,719	0,916	0,757	0,744	0,726
5	0,880	0,750	0,745	0,719	0,904	0,739	0,732	0,723
6	0,865	0,736	0,723	0,722	0,871	0,736	0,725	0,724
7	0,857	0,729	0,721	0,714	0,849	0,722	0,723	0,724
8	0,838	0,725	0,719	0,718	0,845	0,716	0,718	0,723
9	0,819	0,723	0,713	0,715	0,860	0,716	0,720	0,717
10	0,813	0,720	0,718	0,714	0,849	0,720	0,721	0,718
11	0,800	0,719	0,716	0,711	0,834	0,717	0,721	0,719
12	0,797	0,718	0,715	0,715	0,833	0,725	0,723	0,720
13	0,797	0,716	0,715	0,718	0,854	0,720	0,723	0,727
14	0,792	0,716	0,719	0,720	0,841	0,720	0,723	0,729
15	0,790	0,717	0,719	0,728	0,835	0,725	0,727	0,730
16	0,791	0,717	0,716	0,730	0,835	0,725	0,728	0,731
17	0,792	0,717	0,722	0,716	0,837	0,731	0,726	0,726
18	0,792	0,717	0,723	0,719	0,849	0,725	0,729	0,730
19	0,802	0,717	0,723	0,721	0,841	0,729	0,729	0,731
20	0,795	0,716	0,723	0,718	0,853	0,727	0,732	0,730

Z výsledků je patrné, že dávka HMF má skutečně silný deaglomerizační účinek. Při porovnání hodnot měření s intenzitou 0 % ultrazvuku bez (viz kapitola 5.4.1) a s HMF je pozorován značný pokles hodnot kvantilů. Dalším efektem je stabilizace tohoto stavu a značné omezení opětovné tendence k aglomeraci.

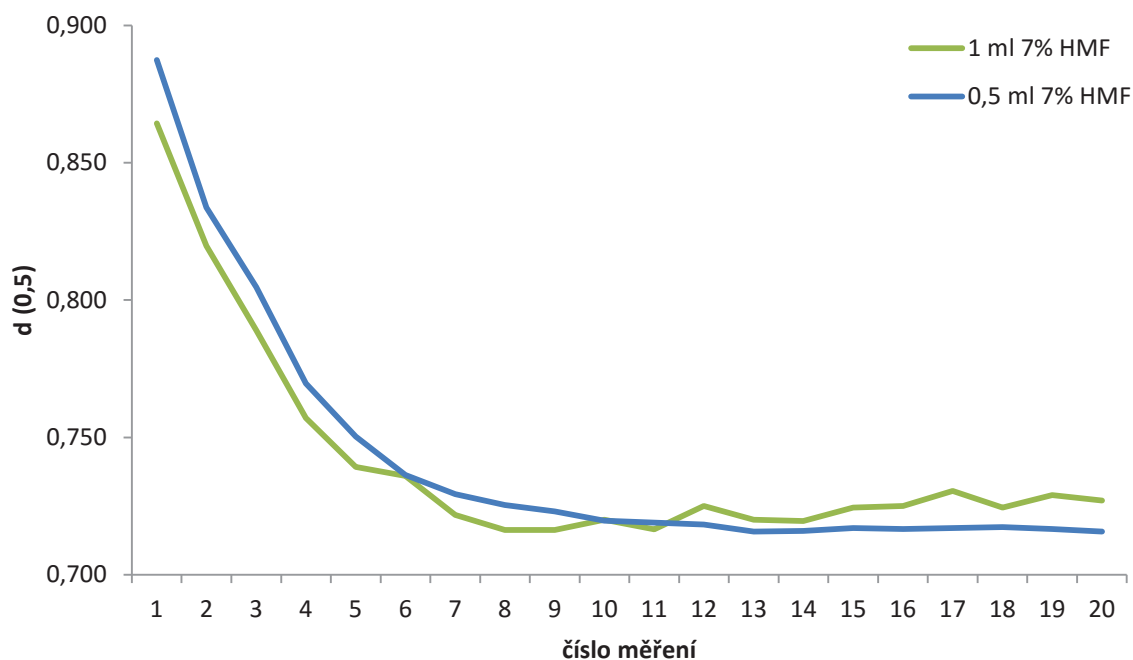
Na obr. 5.26 je srovnání trendu mediánů pro 0,5 a 1 ml 7 % HMF při 50 % US, výsledky kvantilů při vyšších intenzitách ultrazvuku nevykazují příliš odlišný trend.



Obr. 5.23 Trendy mediánů při aplikaci 0,5 ml 7 % HMF s různými intenzitami ultrazvuku v disperzní jednotce.



Obr. 5.24 Trendy mediánů při aplikaci 1 ml 7 % HMF s různými intenzitami ultrazvuku v disperzní jednotce.



Obr. 5.25 Srovnání trendu mediánů při aplikaci 0,5 a 1 ml 7 % HMF v 50 % ultrazvuku.

Z obr. 5.25 je patrné, že přidavek 0,5 ml HMF umožňuje dosáhnout mírně lepší výsledky deaglomerizace a dlouhodobější stabilizace hodnot kvantilů.

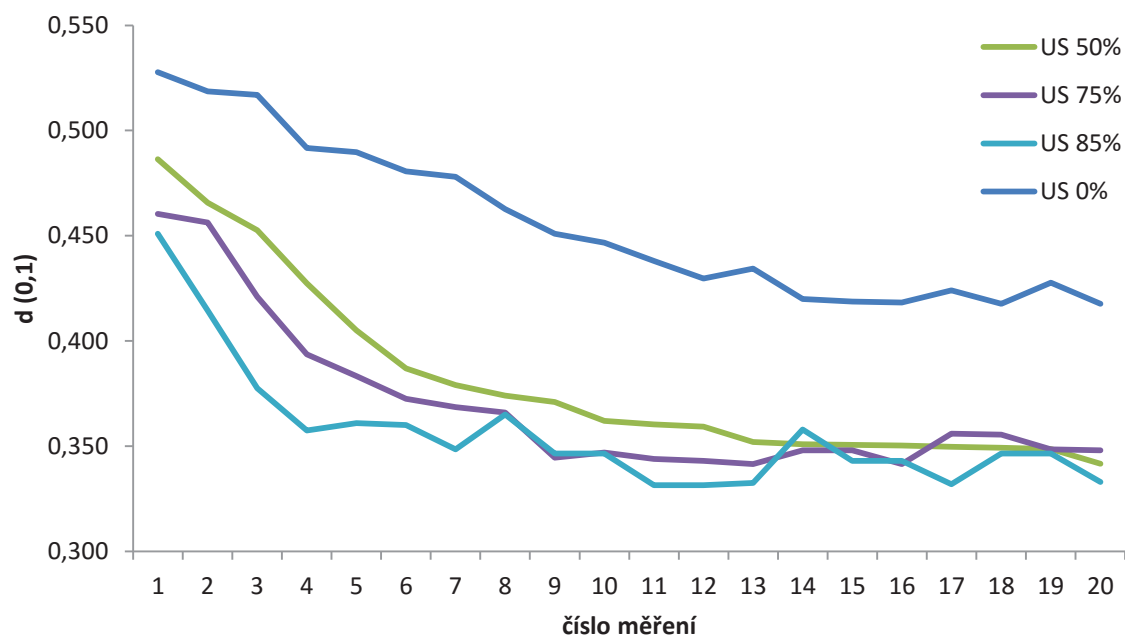
V tabulce 5.12 jsou uvedeny hodnoty spodních decilů při aplikaci 0,5 a 1 ml HMF pro různé intenzity ultrazvuku. Na obr. 5.26 a obr. 5.27 jsou tyto hodnoty graficky zpracovány a na obr. 5.28 je srovnání hodnot spodních decilů při aplikaci 0,5 a 1 ml 7 % HMF při 50 % ultrazvuku.

Tabulka 5.13 obsahuje výsledky horních decilů pro 0,5 ml a 1 ml 7 % HMF pro různé intenzity ultrazvuku. Tyto hodnoty jsou vyneseny do grafů na obr. 5.29 a obr. 5.30. Na obr. 5.31 je srovnání horních decilů pro měření s přidavkem 0,5 ml a 1 ml 7 % HMF při ultrazvuku o intenzitě 50 %.

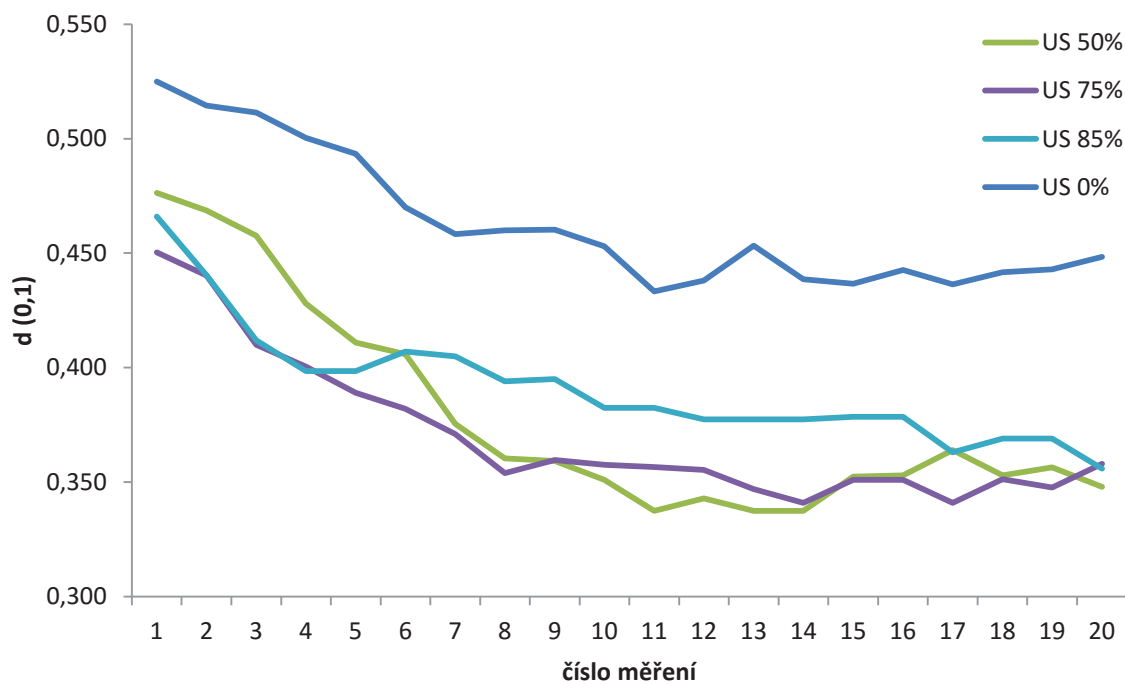
Tabulka 5.12 Hodnoty spodních decilů pro různou intenzitu ultrazvuku při dávce 0,5 ml a 1ml 7 % HMF do disperzní jednotky.

d (0,1)								
US (%): Nasnímané křivky distribuce	0,5 ml 7 % HMF				1 ml 7 % HMF			
	0	50	75	85	0	50	75	85
1	0,528	0,486	0,460	0,451	0,525	0,476	0,450	0,466
2	0,519	0,466	0,456	0,415	0,515	0,469	0,440	0,441
3	0,517	0,453	0,421	0,378	0,511	0,458	0,410	0,412
4	0,492	0,427	0,394	0,358	0,500	0,428	0,401	0,399
5	0,490	0,405	0,383	0,361	0,493	0,411	0,389	0,399
6	0,481	0,387	0,373	0,360	0,470	0,406	0,382	0,407
7	0,478	0,379	0,369	0,349	0,458	0,376	0,371	0,405
8	0,463	0,374	0,366	0,365	0,460	0,360	0,354	0,394
9	0,451	0,371	0,345	0,347	0,460	0,359	0,360	0,395
10	0,447	0,362	0,347	0,347	0,453	0,351	0,358	0,383
11	0,438	0,360	0,344	0,332	0,433	0,338	0,357	0,383
12	0,430	0,359	0,343	0,332	0,438	0,343	0,355	0,378
13	0,434	0,352	0,342	0,333	0,453	0,338	0,347	0,378
14	0,420	0,351	0,348	0,358	0,439	0,338	0,341	0,378
15	0,419	0,351	0,348	0,343	0,437	0,353	0,351	0,379
16	0,418	0,350	0,342	0,343	0,443	0,353	0,351	0,379
17	0,424	0,350	0,356	0,332	0,436	0,364	0,341	0,363
18	0,418	0,349	0,356	0,347	0,442	0,353	0,351	0,369
19	0,428	0,349	0,349	0,347	0,443	0,357	0,348	0,369
20	0,418	0,342	0,348	0,333	0,448	0,348	0,358	0,356

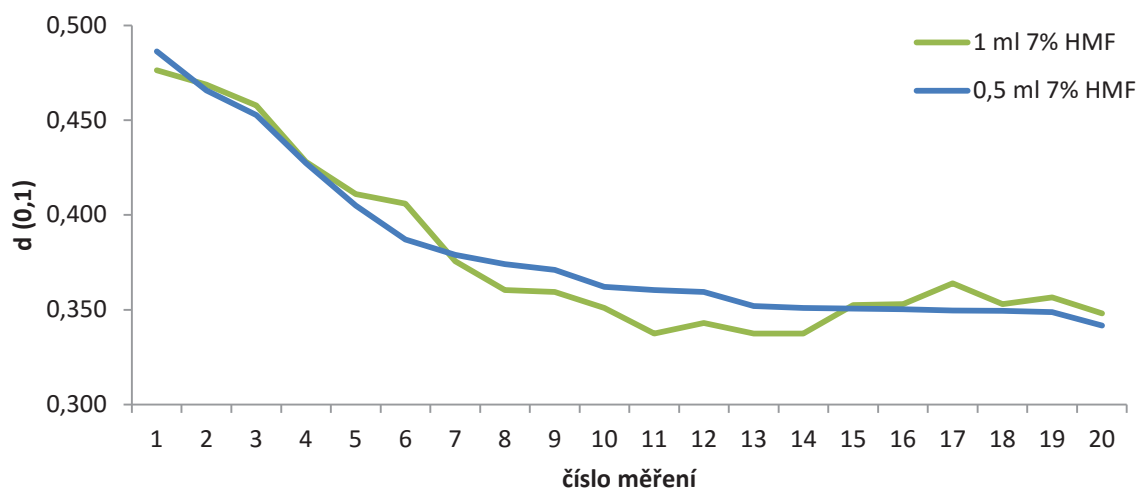




Obr. 5.26 Srovnání trendu spodních decilů při aplikaci 0,5 ml 7 % HMF při různé intenzitě ultrazvuku.



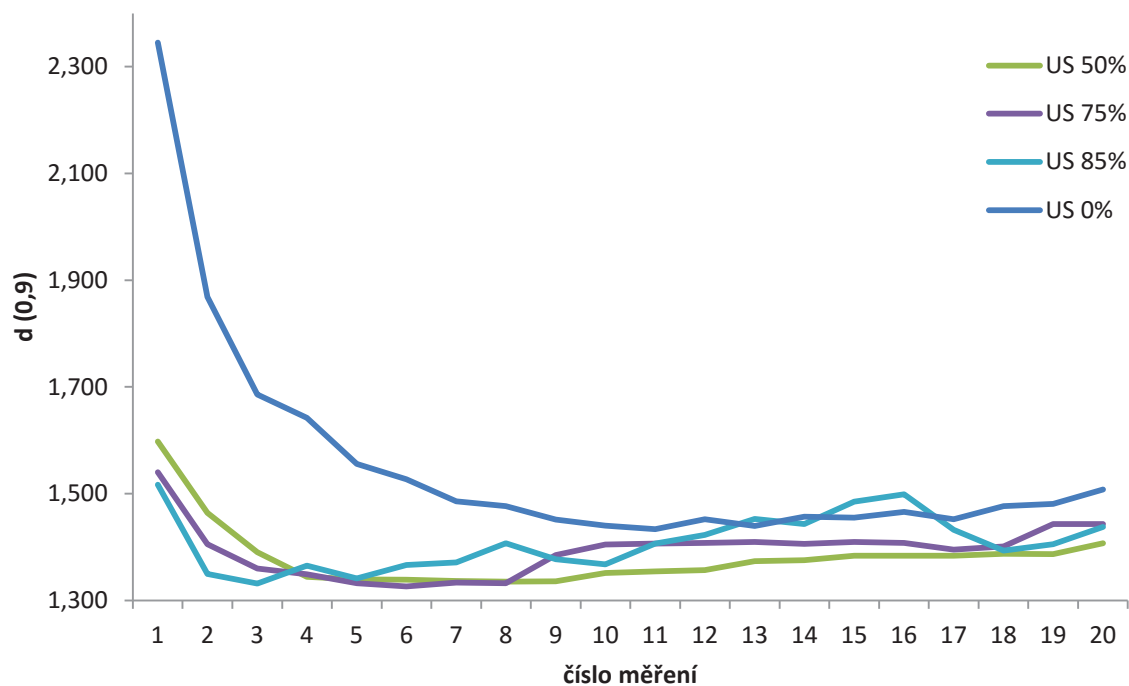
Obr. 5.27 Srovnání trendu spodních decilů při aplikaci 1 ml 7 % HMF při různé intenzitě ultrazvuku.



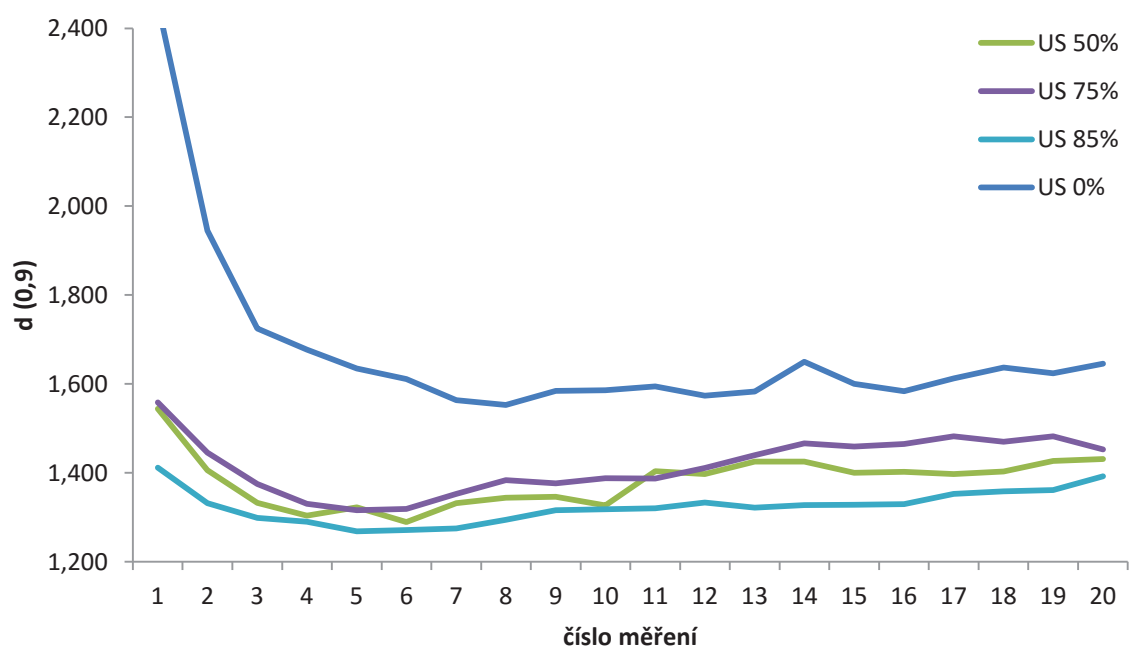
Obr. 5.28 Srovnání trendu spodních decilů při aplikaci 0,5 a 1 ml 7 % HMF v 50 % ultrazvuku.

Tabulka 5.13 Hodnoty horních decilů pro různou intenzitu ultrazvuku při dávce 0,5 ml a 1ml 7 % HMF do disperzní jednotky.

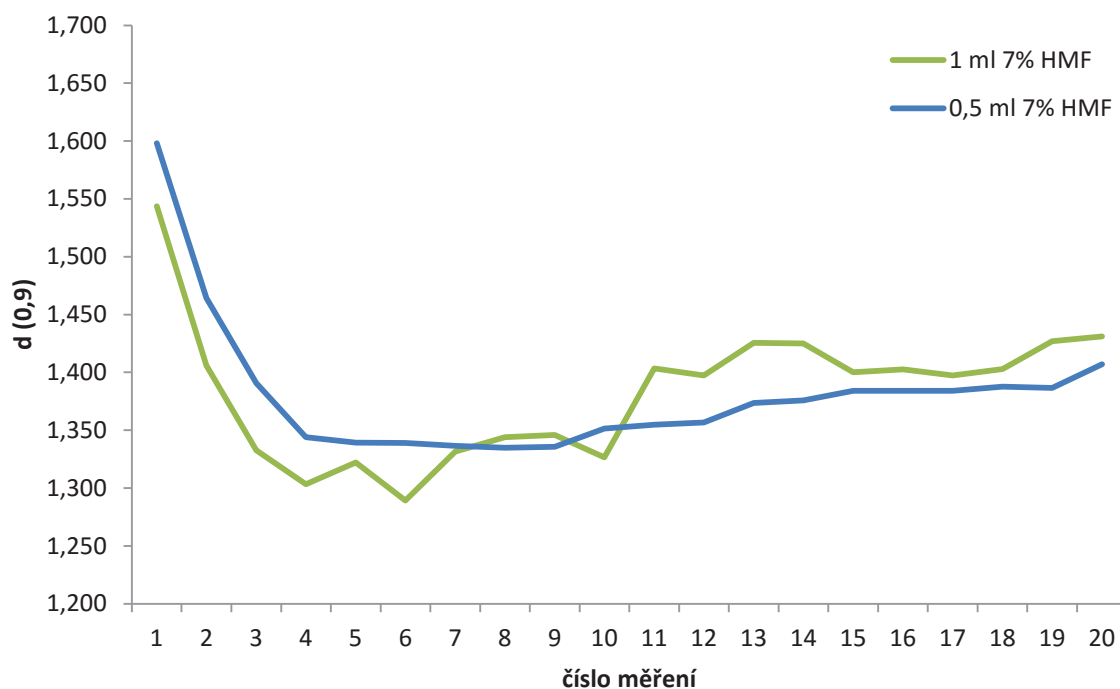
d (0,9)								
US (%): Nasnímané křivky distribuce	0,5 ml 7 % HMF				1 ml 7 % HMF			
	0	50	75	85	0	50	75	85
1	2,345	1,598	1,540	1,517	2,454	1,544	1,558	1,411
2	1,869	1,464	1,406	1,350	1,945	1,406	1,445	1,331
3	1,686	1,391	1,360	1,332	1,724	1,333	1,375	1,299
4	1,642	1,344	1,349	1,365	1,677	1,303	1,331	1,290
5	1,556	1,339	1,332	1,341	1,635	1,322	1,316	1,268
6	1,527	1,339	1,326	1,367	1,611	1,289	1,319	1,271
7	1,486	1,337	1,334	1,371	1,564	1,332	1,353	1,275
8	1,477	1,335	1,333	1,407	1,552	1,344	1,383	1,294
9	1,451	1,336	1,385	1,378	1,584	1,346	1,376	1,316
10	1,440	1,351	1,405	1,368	1,586	1,327	1,388	1,318
11	1,433	1,355	1,407	1,407	1,594	1,404	1,387	1,321
12	1,452	1,357	1,408	1,423	1,573	1,398	1,411	1,333
13	1,439	1,374	1,410	1,453	1,583	1,426	1,439	1,322
14	1,457	1,376	1,406	1,443	1,650	1,425	1,466	1,327
15	1,455	1,384	1,410	1,485	1,600	1,400	1,459	1,328
16	1,466	1,384	1,408	1,499	1,583	1,403	1,465	1,330
17	1,452	1,384	1,396	1,433	1,613	1,398	1,482	1,353
18	1,477	1,388	1,402	1,394	1,637	1,403	1,470	1,359
19	1,481	1,387	1,443	1,406	1,624	1,427	1,482	1,362
20	1,508	1,407	1,443	1,438	1,646	1,431	1,452	1,392



Obr. 5.29 Srovnání trendu spodních decilů při aplikaci 0,5 ml 7 % HMF při různé intenzitě ultrazvuku.



Obr. 5.30 Srovnání trendu spodních decilů při aplikaci 1 ml 7 % HMF při různé intenzitě ultrazvuku.



*Obr. 5.31 Srovnání trendu spodních decilů při aplikaci 0,5 a 1 ml 7 % HMF v 50 % ultrazvuku.*

Díky přidavku smáčedla nejsou mezi výsledky kvantilů při různých intenzitách ultrazvuku tak velké rozdíly jako bez aplikace smáčedla. Proto je možno i při kombinaci ultrazvuku a HMF aplikovat intenzitu ultrazvuku 50 %, tedy ponechat ohledně intenzity sonifikace závěr shodný se závěrem porovnání z kapitoly 5.4.1.

Co se týká množství aplikovaného smáčedla, stabilnější výsledky poskytuje aplikace 0,5 ml 7 % HMF. Větší množství smáčedla může podporovat výskyt bublinek, obzvláště při delším vystavení ultrazvuku a intenzivnímu míchání, které může zvyšovat teplotu disperzního prostředí a tím i smáčedla.

Případně může smáčedlo měnit optické vlastnosti disperzního prostředí. Jak je patrné z tabulky 5.14, hodnoty weighted residual při aplikaci 1 ml 7 % HMF do disperzní jednotky překračují hodnotu 1 %, tedy aplikace 0,5 ml je vhodnější i s ohledem na udržení platnosti optického modelu.

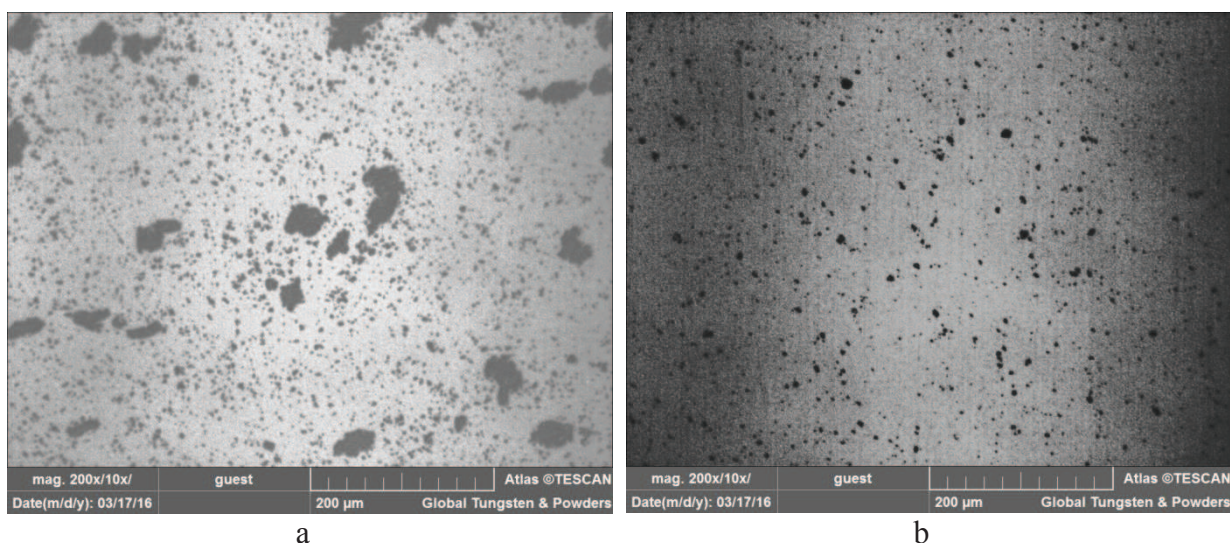
Tabulka 5.14 Srovnání hodnot weighted residual při aplikaci 0,5 a 1 ml 7 % HMF

Nasnímané křivky distribuce	Weighted residual		Nasnímané křivky distribuce	Weighted residual	
	7 % HMF			7 % HMF	
	0,5 ml	1 ml		0,5 ml	1 ml
1	0.371	0.626	11	0.555	1.287
2	0.478	1.092	12	0.509	1.276
3	0.537	1.239	13	0.540	1.291
4	0.541	1.255	14	0.502	1.284
5	0.602	1.321	15	0.486	1.290
6	0.660	1.299	16	0.462	1.303
7	0.687	1.585	17	0.450	1.342
8	0.612	1.273	18	0.441	1.286
9	0.578	1.280	19	0.463	1.374
10	0.552	1.271	20	0.437	1.301

#### 5.4.3 Vliv externí aplikace ultrazvukové lázně a smáčedla HMF

Byla zkoumána i varianta externí přípravy vzorku před samotným měřením. Příprava sestávala z aplikace ultrazvuku externím zařízením, ultrazvukovou lázní Bandelin Sonorex RK 31. Vzorek o hmotnosti 1 g byl umístěn do roztoku HMF a podroben sonifikaci v externím zařízení.

Ze suspenze byl odebrán vzorek před a po aplikaci ultrazvuku. Pomocí mikroskopu byl sledován výsledek působení ultrazvuku. Ze snímků na obr. 5.32 je zřejmé, že po aplikaci ultrazvuku skutečně došlo ke značnému snížení počtu i velikosti aglomerátů.



Obr 5.32 Srovnání aglomerátů submikronového WC v 7 % roztoku HMF, a) před aplikací ultrazvuku, b) po aplikaci ultrazvuku.

Po aplikaci ultrazvuku byla vzniklá suspenze dávkována do přístroje a byly měřeny distribuční křivky bez i za přispění ultrazvuku v přístroji.

Byly zkoumány časové intervaly působení externího ultrazvuku 3, 5 a 10 minut pro suspenzi 1g vzorku v 10 ml 7 % HMF, respektive 10 min pro suspenzi 1g vzorku ve 40 ml 7 % HMF, viz tabulka 5.15 a tabulka 5.16.

*Tabulka 5.15 Hodnoty kvantilů při působení externího ultrazvuku (3 a 5 min) na suspenzi 1 g vzorku v 10 ml 7 % HMF.*

Roztok	7 % HMF						7 % HMF					
Objem roztoku	10 ml						10 ml					
Množství vzorku	1 g						1 g					
Doba sonifikace	3 min						5 min					
Intenzita ultrazvuku v přístroji	0 %			50 %			0 %			50 %		
Kvantil	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Postupně nasnímané křivky distribuce	0,532	0,959	1,699	0,439	0,821	1,504	0,544	0,952	1,628	0,385	0,748	1,411
	0,510	0,944	1,704	0,351	0,725	1,412	0,536	0,939	1,607	0,360	0,724	1,396
	0,496	0,927	1,705	0,349	0,720	1,402	0,533	0,935	1,609	0,367	0,726	1,405
	0,505	0,933	1,689	0,325	0,707	1,402	0,523	0,934	1,637	0,356	0,723	1,389
	0,491	0,919	1,693	0,339	0,721	1,456	0,521	0,933	1,635	0,344	0,718	1,423
	0,483	0,916	1,710	0,338	0,722	1,471	0,529	0,927	1,596	0,344	0,716	1,416
	0,489	0,913	1,682	0,336	0,722	1,480	0,511	0,914	1,622	0,343	0,716	1,423
	0,481	0,911	1,702	0,321	0,722	1,543	0,510	0,913	1,620	0,353	0,717	1,421
	0,473	0,911	1,733	0,321	0,721	1,544	0,517	0,924	1,621	0,363	0,720	1,440
	0,484	0,917	1,751	0,321	0,724	1,569	0,517	0,924	1,626	0,352	0,722	1,435
	0,488	0,947	1,829	0,321	0,727	1,597	0,506	0,924	1,658	0,343	0,725	1,452
	0,478	0,946	1,855	0,321	0,728	1,612	0,516	0,924	1,631	0,344	0,724	1,468
	0,475	0,937	1,825	0,320	0,730	1,631	0,507	0,915	1,603	0,344	0,725	1,479
	0,476	0,919	1,760	0,320	0,733	1,655	0,505	0,922	1,646	0,345	0,725	1,480
	0,502	0,931	1,886	0,321	0,741	1,764	0,504	0,922	1,658	0,348	0,724	1,533
	0,491	0,949	1,867	0,320	0,739	1,718	0,495	0,924	1,696	0,348	0,724	1,546
	0,501	0,931	1,953	0,320	0,737	1,694	0,503	0,920	1,655	0,347	0,725	1,564
	0,492	0,936	2,074	0,320	0,738	1,699	0,494	0,901	1,625	0,348	0,726	1,568
	0,473	0,916	2,105	0,315	0,741	1,662	0,493	0,901	1,622	0,364	0,726	1,590
	0,490	0,932	2,132	0,323	0,742	1,736	0,493	0,920	1,687	0,345	0,730	1,599

Tabulka 5.16 Hodnoty kvantilů při působení externího ultrazvuku (10 min) na suspenzi 1 g vzorku v 10 ml, respektive 40 ml 7 % HMF.

Roztok	7 % HMF						7 % HMF					
Objem roztoku	10 ml						40 ml					
Množství vzorku	1 g						1 g					
Doba sonifikace	10 min						10 min					
Intenzita ultrazvuku v přístroji	0 %			50 %			0 %			50 %		
Kvantil	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Postupně nasnímané křivky distribuce	0,526	0,960	1,723	0,388	0,753	1,411	0,488	0,960	1,640	0,399	0,753	1,391
	0,525	0,958	1,717	0,353	0,719	1,396	0,460	0,958	1,711	0,368	0,719	1,374
	0,524	0,956	1,711	0,359	0,723	1,405	0,479	0,956	1,696	0,355	0,723	1,406
	0,522	0,953	1,706	0,357	0,719	1,389	0,478	0,953	1,705	0,344	0,719	1,451
	0,523	0,959	1,753	0,354	0,722	1,423	0,456	0,959	1,739	0,365	0,722	1,419
	0,523	0,958	1,746	0,363	0,726	1,416	0,456	0,958	1,751	0,354	0,726	1,426
	0,522	0,956	1,745	0,355	0,722	1,423	0,477	0,956	1,745	0,355	0,722	1,476
	0,522	0,957	1,748	0,355	0,722	1,421	0,459	0,957	1,861	0,345	0,722	1,539
	0,524	0,965	1,819	0,352	0,723	1,440	0,457	0,965	1,864	0,345	0,723	1,554
	0,521	0,957	1,758	0,344	0,717	1,435	0,458	0,957	1,867	0,346	0,717	1,592
	0,504	0,922	1,717	0,366	0,731	1,452	0,458	0,922	1,874	0,344	0,731	1,580
	0,503	0,921	1,718	0,366	0,733	1,468	0,458	0,921	1,883	0,345	0,733	1,619
	0,503	0,921	1,724	0,366	0,734	1,479	0,459	0,921	1,892	0,346	0,734	1,648
	0,503	0,921	1,725	0,365	0,734	1,480	0,458	0,921	1,906	0,347	0,734	1,720
	0,502	0,917	1,706	0,355	0,735	1,533	0,460	0,917	1,958	0,347	0,735	1,714
	0,502	0,917	1,708	0,355	0,736	1,546	0,461	0,917	1,975	0,347	0,736	1,691
	0,519	0,952	1,752	0,356	0,738	1,564	0,461	0,952	1,999	0,346	0,738	1,735
	0,518	0,951	1,752	0,355	0,737	1,568	0,461	0,951	1,989	0,346	0,737	1,755
	0,500	0,915	1,706	0,345	0,735	1,590	0,462	0,915	2,019	0,349	0,735	2,027
	0,500	0,913	1,702	0,356	0,741	1,599	0,461	0,913	1,950	0,348	0,741	1,896

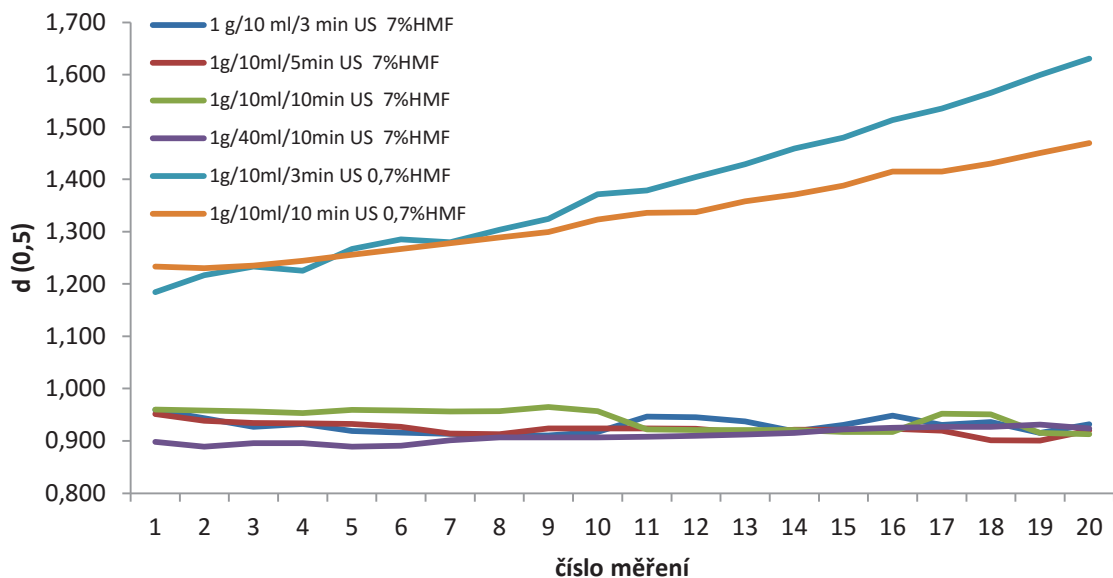
V případě suspenze vzniklé umístění 1g vzorku do 10 ml 0,7 % HMF byl zkoumán interval působení ultrazvuku 3 a 10 minut, viz tabulka 5.17.



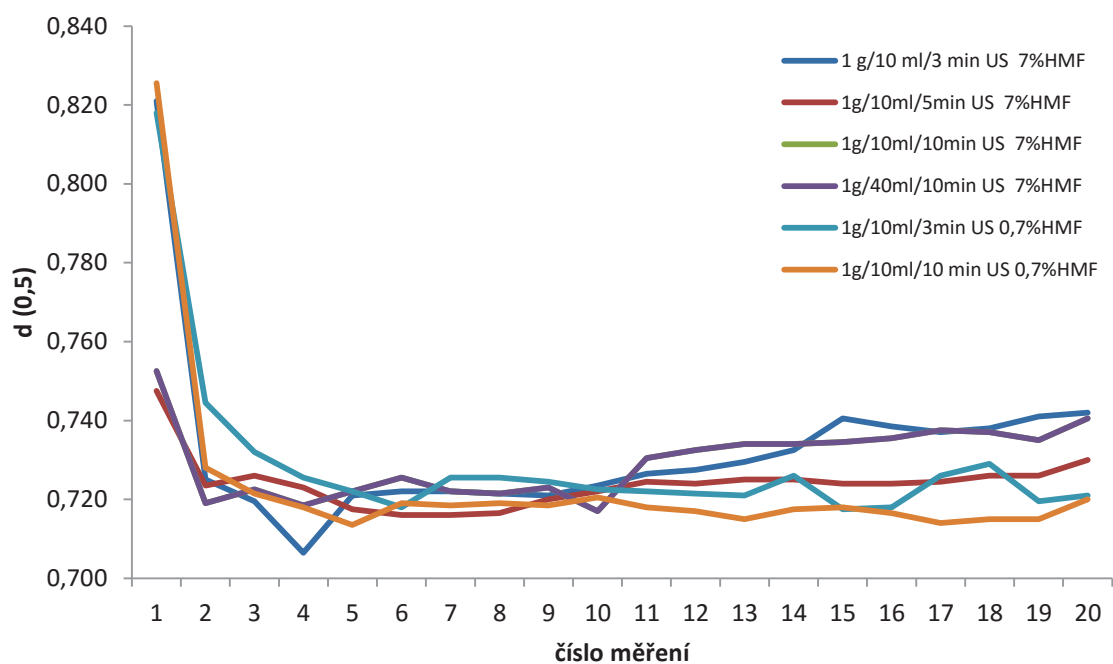
Tabulka 5.17 Hodnoty kvantilů při působení externího ultrazvuku (3 a 10 min) na suspenzi 1 g vzorku v 10 ml, 0,7 % HMF.

Roztok	0,7 % HMF						0,7 % HMF					
Objem roztoku	10 ml						10 ml					
Množství vzorku	1 g						1 g					
Doba sonifikace	3 min						10 min					
Intenzita ultrazvuku v přístroji	0 %			50 %			0 %			50 %		
Kvantil	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Postupně nasnímané křivky distribuce	0,626	1,185	2,195	0,444	0,818	1,485	0,650	1,233	2,284	0,437	0,826	1,532
	0,639	1,217	2,249	0,393	0,745	1,360	0,648	1,230	2,278	0,366	0,728	1,382
	0,644	1,233	2,301	0,379	0,732	1,372	0,650	1,235	2,293	0,358	0,722	1,398
	0,636	1,225	2,313	0,372	0,726	1,368	0,652	1,244	2,315	0,354	0,718	1,404
	0,652	1,267	2,398	0,359	0,722	1,400	0,655	1,256	2,354	0,340	0,714	1,438
	0,642	1,285	2,511	0,356	0,718	1,398	0,658	1,267	2,380	0,348	0,719	1,446
	0,621	1,280	2,584	0,364	0,726	1,416	0,661	1,278	2,413	0,348	0,719	1,456
	0,627	1,304	2,678	0,363	0,726	1,426	0,664	1,289	2,445	0,346	0,719	1,470
	0,632	1,325	2,753	0,361	0,725	1,432	0,637	1,299	2,590	0,345	0,719	1,478
	0,662	1,372	2,829	0,350	0,723	1,475	0,674	1,323	2,570	0,342	0,721	1,512
	0,645	1,379	2,983	0,348	0,722	1,485	0,677	1,336	2,603	0,332	0,718	1,549
	0,651	1,405	3,090	0,346	0,722	1,492	0,647	1,337	2,695	0,343	0,717	1,510
	0,657	1,429	3,187	0,346	0,721	1,494	0,652	1,358	2,801	0,333	0,715	1,515
	0,664	1,459	3,353	0,344	0,726	1,580	0,655	1,371	2,836	0,338	0,718	1,527
	0,669	1,480	3,425	0,343	0,718	1,492	0,660	1,388	2,897	0,330	0,718	1,582
	0,677	1,514	3,624	0,341	0,718	1,507	0,666	1,415	3,063	0,326	0,717	1,596
	0,684	1,536	3,704	0,333	0,726	1,666	0,667	1,415	2,987	0,329	0,714	1,549
	0,691	1,566	3,903	0,332	0,729	1,708	0,671	1,430	3,033	0,328	0,715	1,559
	0,699	1,600	4,140	0,340	0,720	1,581	0,655	1,450	3,249	0,327	0,715	1,565
	0,707	1,631	4,369	0,338	0,721	1,615	0,663	1,469	3,326	0,325	0,720	1,651

Srovnání d (0,5) u použitých metod při nastavení intenzity ultrazvuku v přístroji na 0 a 50 % jsou dokumentována na obr. 5.33 a obr. 5.34. Z daných srovnání je evidentní, že působení následného ultrazvuku v průběhu měření vede k další, intenzivnější deaglomeraci (hodnoty mediánů jsou výrazně nižší). Tedy aplikace pouze externí ultrazvukové lázně nevede k dostatečné deaglomerizaci vzorku.



Obr. 5.33 Srovnání mediánů pro různé časy sonifikace v ultrazvukové lázni před měřením, různé koncentrace a množství roztoku HMF bez aplikace ultrazvuku během měření v přístroji.



Obr. 5.34 Srovnání mediánů pro různé časy sonifikace v ultrazvukové lázni před měřením, různé koncentrace a množství roztoku HMF při aplikaci 50 % ultrazvuku během měření v přístroji.

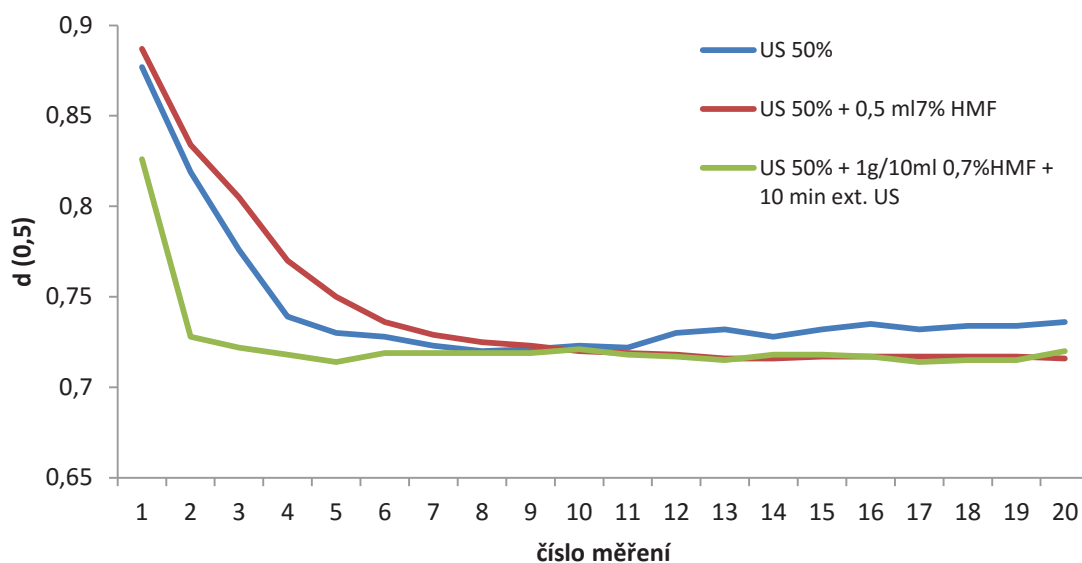
Nejnižší hodnoty mediánu má pak 0,7 % roztok HMF po 10-ti minutách působení ultrazvukové lázně (s následnou aplikací 50 % ultrazvuku během měření v přístroji). Ovšem celkově jsou výsledky všech kombinací koncentrace, množství HMF a času externí sonifikace ve spojení s 50 % intenzitou ultrazvuku během měření velmi podobné. Obzvláště v oblastech kolem 10. odečtené křivky, během dalšího měření se projevuje mírný trend k aglomeraci.

#### 5.4.4 Srovnání otestovaných metod použití ultrazvuku a smáčedla HMF

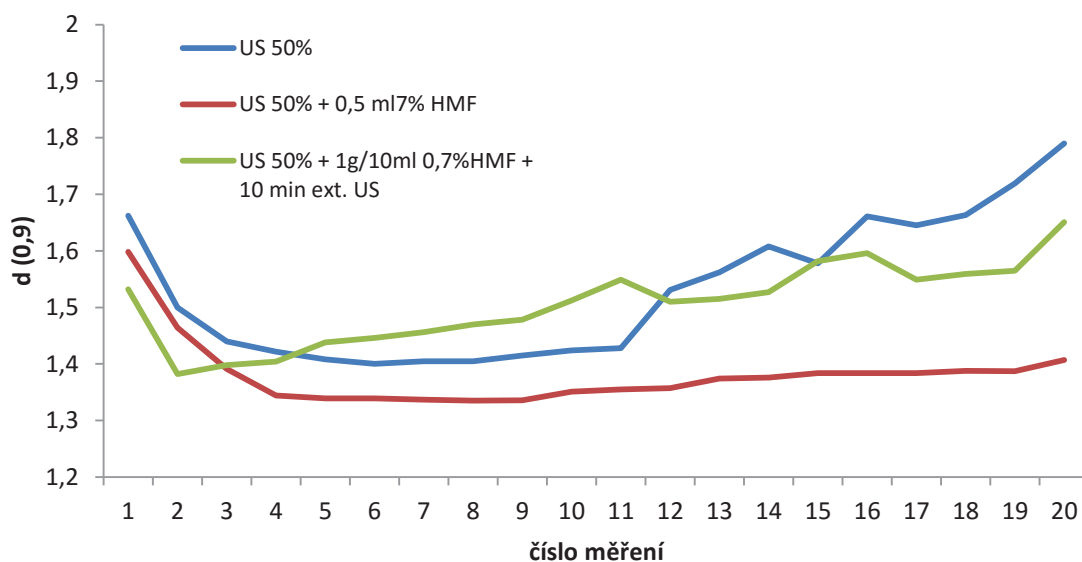
Pro porovnání nejúčinnějších metod deaglomerizace z každé testované skupiny poslouží tabulka 5.18 spolu s obr. 5.35 a obr. 5.36, kde jsou zobrazeny trendy mediánů a horních decilů u vybraných metod.

*Tabulka 5.18 Srovnání vybraných metod užití ultrazvuku a smáčedla HMF.*

Metoda	US 50 %			US 50 % + 0,5 ml 7 % HMF			US 50 % + 1g/10ml 0,7 % HMF + 10 min ext. US		
Kvantil	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Postupně nasímané křivky distribuce	0,475	0,877	1,662	0,486	0,887	1,598	0,437	0,826	1,532
	0,450	0,819	1,500	0,466	0,834	1,464	0,366	0,728	1,382
	0,418	0,776	1,440	0,453	0,805	1,391	0,358	0,722	1,398
	0,378	0,739	1,422	0,427	0,770	1,344	0,354	0,718	1,404
	0,371	0,730	1,408	0,405	0,750	1,339	0,340	0,714	1,438
	0,371	0,728	1,400	0,387	0,736	1,339	0,348	0,719	1,446
	0,359	0,723	1,405	0,379	0,729	1,337	0,348	0,719	1,456
	0,349	0,720	1,405	0,374	0,725	1,335	0,346	0,719	1,470
	0,352	0,721	1,415	0,371	0,723	1,336	0,345	0,719	1,478
	0,354	0,723	1,424	0,362	0,720	1,351	0,342	0,721	1,512
	0,341	0,722	1,428	0,360	0,719	1,355	0,332	0,718	1,549
	0,333	0,730	1,531	0,359	0,718	1,357	0,343	0,717	1,510
	0,331	0,732	1,562	0,352	0,716	1,374	0,333	0,715	1,515
	0,329	0,728	1,608	0,351	0,716	1,376	0,338	0,718	1,527
	0,328	0,732	1,578	0,351	0,717	1,384	0,330	0,718	1,582
	0,327	0,735	1,661	0,350	0,717	1,384	0,326	0,717	1,596
	0,328	0,732	1,645	0,350	0,717	1,384	0,329	0,714	1,549
	0,326	0,734	1,663	0,349	0,717	1,388	0,328	0,715	1,559
	0,325	0,734	1,719	0,349	0,717	1,387	0,327	0,715	1,565
	0,324	0,736	1,790	0,342	0,716	1,407	0,325	0,720	1,651



Obr. 5.35 Srovnání trendu mediánů u vybraných metod užití ultrazvuku a smáčedla HMF.



Obr. 5.36 Srovnání trendu horních decilů u vybraných metod užití ultrazvuku a smáčedla HMF.

Jak je z obr. 5.35 patrné, nejstabilnější a nejúčinnější metody rozbití aglomerátů v materiálu jsou kombinace ultrazvuku a smáčedla HMF.

Kombinace pouze interního ultrazvuku a HMF vychází z pohledu hodnot mediánů jako stejně účinná jako kombinace interního ultrazvuku v přístroji spolu s aplikací HMF v externí ultrazvukové lázni. Jediným rozdílem je, že díky přípravě před měřením, je materiál rychleji deaglomerizován na finální úroveň snížení mediánu, která je ve finále shodná pro obě

metodiky. Ovšem při pohledu na obr. 5.36 a vývoj hodnot horních decilů lze konstatovat, že nejstabilnějším efektem deaglomerizace disponuje metoda založená na užití 50 % intenzity ultrazvuku v přístroji během měření a přímé aplikaci 0,5 ml 7 % HMF do disperzní jednotky přístroje.

## 6 Závěr

Metoda stanovení distribuce velikosti částic pomocí rozptylu světla představuje velmi užitečný způsob, jak odhalit velikostní charakteristiky práškového materiálu. Drtivá většina těchto materiálů je složena z částic o různé velikosti a znát charakteristiku rozložení těchto velikostí je z technologického hlediska velmi důležitá informace.

Ovšem tato metoda je také značně závislá na použité metodice i nastavení přístroje. V technické praxi je často velmi obtížné dosáhnout shody ve výsledcích stanovení distribuce velikosti částic mezi různými přístroji. A to nejen odlišnými typy od různých výrobců, ale často také v rámci stejných přístrojů od totožných výrobců. Pravidelně je nutno rozsáhle diskutovat použitou metodiku.

Jak je patrné, v případě použití teorie Mie ovlivňují výsledek měření zvolené hodnoty refrakčních indexů a absorpcí. Obzvláště chybně zvolená hodnota absorpce může značně zkreslit výsledek. Pro wolframkarbidový materiál se jako ideální hodnota ukázal RI roven 1,768 a absorpce rovna 3,0.

Intenzita míchání uvnitř disperzní jednotky je další důležitý faktor, který může značně ovlivnit výsledek, ať už efektem příliš pomalého míchání, kdy těžší částice (např. i aglomeráty) klesají na dno disperzní jednotky, místo aby byly unášeny do měřicí cely. Případně naopak příliš rychlým mícháním, které vede ke strhávání okolní atmosféry a transportu bublinek do prostoru měřicí cely, kde jsou chybně vyhodnoceny jako velké částice. V případě měření submikronového WC prášku se jako ideální ukázala intenzita míchání 2200 ot/min.

Dalším nezanedbatelným pomocníkem při řešení problémů s aglomeráty je užití ultrazvukové sondy a smáčedla. V této části experimentu bylo porovnáno užití pouze ultrazvuku v disperzní jednotce, kombinace ultrazvuku a smáčedla HMF v disperzní jednotce a externí příprava vzorku v ultrazvukové lázni v různém množství a koncentraci HMF před aplikací do disperzní jednotky. Vzorek podrobený této externí přípravě byl poté měřen bez spoluúčasti sonifikace uvnitř disperzní jednotky a s pomocí kontinuálního ultrazvuku v disperzní jednotce během měření.

Bez aplikace ultrazvuku v disperzní jednotce byly hodnoty kvantilů výrazně vyšší, ať už bez externí přípravy vzorku, tak i po tomto přípravném kroku. Tedy, rozbíjení aglomerátů

nebylo zdaleka tak účinné, jako v případě kontinuálního působení ultrazvuku v disperzní jednotce.

Ultrazvuk při příliš vysoké intenzitě ovšem může také paradoxně přispívat k aglomeraci, jako ideální a stabilní se prokázala intenzita ultrazvuku v disperzní jednotce s intenzitou 50 %.

Při přímé aplikaci smáčedla (7 % HMF) do disperzní jednotky spolu se vzorkem za působení ultrazvuku 50 % vykázal stabilnější hodnoty a hlavně hodnoty weighted residual (tedy potvrzení správnosti optického modelu) přídavek 0,5 ml smáčedla.

Externí příprava vzorku vykázala nejlepší výsledky (i když hodnoty kvantilů byly u všech variací velmi podobné) při použití 10 ml 0,7 % roztoku HMF na 1g vzorku a 10 minut trvající přípravu v ultrazvukové lázni Banelin Sonorex.

Srovnání tří způsobů využití ultrazvuku a smáčedla (50% ultrazvuk v disperzní jednotce, spojení 50 % ultrazvuku a 0,5 ml 7 % HMF, 50 % ultrazvuk a externí příprava (tj. 10 ml 0,7 % HMF + 1 g vzorku + 10 minut působení ultrazvuku v lázni) prokázalo jako nejúčinnější a nestabilnější metodu kombinace 50 % ultrazvuku během měření spolu s přímou aplikací 0,5 ml 7 % HMF do disperzní jednotky.

Při prohlédnutí výsledků, je patrné, že přibližně už od 10. odečtené křivky jsou výsledky stabilní, či dosahují minimálních hodnot kvantilů. Proto je možno říci, že dostačující doba působení ultrazvuku v disperzní jednotce pro co nejúčinnější rozbití aglomerátů je přibližně 5 minut (míchání plus působení ultrazvuku) před odečtením křivky.



## 7 Použitá literatura

- [1] GERMAN, R. M. *Powder metallurgy science*. 2<sup>nd</sup> ed. Princeton: Metal Powder Industries Federatin, 1994. str. 472. ISBN 1-878954-424-3.
- [2] ŠIMEK, M., V. GRÜNWALDOVÁ a B. KRATOCHVÍL. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2014, vol. 2014, no. 108, pp. 50-55. ISSN 0009-2770.
- [3] Dispersing Powders in Liquid for Particle Size Analysis. *Gamdata* [online]. Uppsala: Horiba Scientific, ©2013 [cit. 2016-02-23]. Dostupné z: <http://www.gamdata.se/assets/PowderDispersions.pdf>
- [4] PABST, W. a E. GREGOROVÁ. Charakterizace částic a částicových soustav. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. Praha: VŠCHT, 2007[cit. 2016-02-20]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization\\_of\\_particles/CPPS%20\\_Czech%20version\\_.pdf](http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_Czech%20version_.pdf)
- [5] KECK, C.M. and MÜLLER, R.H. Size analysis of submicron particles by laser diffractometry - 90 % of the published measurements are false. *International Journal of Pharmaceutics*. 2008, vol. 355, no. 1-2, pp. 150-163. ISSN 0378-5173.
- [6] Is dust extinction/reddening caused by Rayleigh scattering or some other physics phenomenon (or both)? *Astronomy beta* [online]. Stack Exchange, 2014 [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: <http://astronomy.stackexchange.com/questions/2381/is-dust-extinction-reddening-caused-by-rayleigh-scattering-or-some-other-physics>
- [7] LI, X., L. XIE and X. ZHENG. The comparison between the Mie theory and the Rayleigh approximation to calculate the EM scattering by partially charged sand. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2012, vol. 113, no. 3, pp. 251-258. ISSN 0022-4073.
- [8] Difrakce světla. *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. 2010 [cit. 2016-02-25]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/el/1431/podzim2010/F3060/9.\\_Difrakce.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/podzim2010/F3060/9._Difrakce.pdf).
- [9] Difrakce. *Oddělení fyziky biomolekul Fyzikální ústav UK* [online]. Praha: MFF UK, 2016 [cit. 2016-02-27]. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Difrakce.pdf>
- [10] MA, Z., MERKUS, H.G., DE SMET, J.G.A.E, HEFFELS, C. and SCARLETT, B. New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. *Powder*

*Technology*. 2000, vol. 111, no. 1-2, pp. 66-78. ISSN 0032-5910.

- [11] HALLIDAY, D., R. RESNICK a J. WALKER, DUB, P. (ed.). *Fyzika*. 2., přepřac. vyd. Překlad Miroslav Černý. Brno: VUTIUM, ©2013. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [12] ESHEL, G., G. J. LEVY, U. MINGELGRIN and M. J. SINGER. Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. *Soil Science Society of America Journal*. 2004, vol. 68, no. 3, pp. 736-743. ISSN 1435-0661.
- [13] OZER, M., M. ORHAN and N. S. ISIK. Effect of Particle Optical Properties on Size Distribution of Soils Obtained by Laser Diffraction. *Environmental and Engineering Geoscience*. 2010, vol. 16, no. 2, pp. 163-173. ISSN 1078-7275.
- [14] Hands-on Activity: Make That Invisible! Refractive Index Matching. *Teach engineering* [online]. Houston: University of Houston, 2016 [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: [https://www.teachengineering.org/view\\_activity.php?url=collection/uoh\\_/activities/uoh\\_invisible/uoh\\_invisible\\_activity1.xml](https://www.teachengineering.org/view_activity.php?url=collection/uoh_/activities/uoh_invisible/uoh_invisible_activity1.xml)
- [15] SABIN, A. Problems in Particle Size: Laser Diffraction Observations. *IVT Network Institute of validation technology* [online]. Santa Monica: UBM Advanstar, 2016 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <http://www.ivtnetwork.com/sites/default/files/ParticleSize.pdf>.
- [16] RYŽAK, M. and A. BIEGANOWSKI. Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2011, vol. 174, no. 4, pp. 624-633. ISSN 1436-8730.
- [17] Analýza částic. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Fakulta chemicko inženýrská* [online]. Praha: VŠCHT, 2010 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: [http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/10\\_Analyza\\_castic.pdf](http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/10_Analyza_castic.pdf)
- [18] Třídění. *Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem: Fakulta životního prostředí* [online]. Ústí nad Labem: UJEP, 2016 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: [http://fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/pt3/7%20Trideni.pdf](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt3/7%20Trideni.pdf)
- [19] Tungsten carbide products. *Bieg jewels automation: Badische Industrie-Edelstein Gessellschaft* [online]. Elzach: BIEG, 2016 [cit. 2016-03-21]. Dostupné z: [http://www.bieg-elzach.de/hartmetall\\_engl.html](http://www.bieg-elzach.de/hartmetall_engl.html).